

## 気相 / 水相界面で進行する窒素固定反応における各相活性種の生成と反応制御に関する研究

著者	酒倉 辰弥
発行年	2020-03
その他のタイトル	Study on nitrogen fixation reaction at the gas/water interface with control of activated species in each phase
学位授与年度	令和元年度
学位授与番号	17104甲生工第364号
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10228/00008106">http://hdl.handle.net/10228/00008106</a>

# 博士学位論文

気相／水相界面で進行する窒素固定反応における  
各相活性種の生成と反応制御に関する研究

令和2年3月

九州工業大学大学院 生命体工学研究科

酒 倉 辰 弥

## 目次

第1章 序論.....	6
1-1. 工業的窒素固定.....	7
1-2. 低エネルギー型の工業的窒素固定研究.....	10
1-3. 相界面反応.....	18
1-4. 本論文の目的.....	24
参考文献.....	28
第2章 原子状窒素による相界面反応の機序.....	35
2-1. 緒言.....	36
2-1-1. $N_2$ 解離エネルギーと原子状窒素の電子状態.....	36
2-1-2. プラズマ発光スペクトル.....	37
2-1-3. 真空紫外光吸収分光法 (VUV 吸収分光法).....	39
2-1-4. 誘電体バリア放電 (DBD).....	40
2-1-5. 本章の目的.....	43
2-2. 実験操作.....	44
2-2-1. 誘電体バリア放電電極の構成.....	44
2-2-2. 原子状窒素 $N(^4S)$ の測定.....	45
2-2-3. 原子状窒素による相界面反応への寄与の確認方法.....	46
2-2-4. プラズマ発光測定による窒素プラズマの定性.....	47
2-3. 結果と考察.....	48
2-3-1. 原子状窒素 $N(^4S)$ 密度.....	48
2-3-2. 原子状窒素 $N(^4S)$ の励起温度.....	50
2-3-3. 原子状窒素 $N(^4S)$ 密度と窒素化合物の関係.....	52
2-3-4. 紫外光照射効果.....	54
2-4. 結言.....	60
参考文献.....	61
第3章 励起窒素分子による相界面反応の機序、窒素活性種による反応メカニズムの解明.....	64
3-1. 緒言.....	65
3-1-1. 準安定 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ の電子状態と分子の特性.....	65
3-1-2. キャビティリングダウン吸収分光法 (Cavity Ring-down Absorption Spectroscopy).....	66
3-1-3. 本章の目的.....	68

## 目次

3-2. 実験操作.....	69
3-2-1. CRDS による励起窒素分子 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ の測定.....	69
3-2-2. 励起窒素分子の相界面反応への寄与を確認するための実験系構築.....	69
3-2-3. 過酸化水素測定.....	70
3-2-4. ヒドラジン測定.....	72
3-2-5. Electron Spin Resonance (ESR)測定.....	72
3-3. 結果と考察.....	73
3-3-1. 励起窒素分子 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 密度.....	73
3-3-2. 原子状窒素 $N(^4S)$ と励起窒素分子 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 密度比較.....	74
3-3-3. 励起窒素分子 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ と窒素化合物の関係.....	76
3-3-4. 水相活性種 ( $H\cdot$ , $HO\cdot$ ) 解析.....	82
3-3-5. $N_{atom}$ と $N_2^*$ , $N_2^+$ それぞれの相界面における反応経路の考察.....	85
3-4. 結言.....	89
参考文献.....	90
第4章 水相への紫外光照射による相界面反応への効果.....	92
4-1. 緒言.....	93
4-1-1. 反応場となる水相の水分子の状態.....	93
4-1-2. 本章の目的.....	94
4-2. 実験操作.....	95
4-2-1. 紫外光の選定.....	95
4-2-2. 紫外光照射による反応系の構築.....	95
4-2-3. Electron Spin Resonance (ESR)測定.....	96
4-3. 結果と考察.....	97
4-3-1. 各紫外光波長を照射したスピン濃度とアンモニア濃度の関係.....	97
4-3-2. 反応時間変化におけるスピン濃度.....	99
4-3-3. 事前紫外光照射効果.....	102
4-4. 結言.....	106
参考文献.....	107
第5章 相界面反応で水相中に生成するアンモニア態窒素または硝酸態窒素の化学工学的な選択制御.....	109
5-1. 緒言.....	110
5-1-1. はじめに.....	110
5-1-2. 硝酸の抑制—気相条件による検討—.....	111
5-1-3. 硝酸、アンモニアの分離—水相条件およびアンモニアストリッピング	

## 目次

法の検討—.....	112
5-1-4. 本章の目的.....	113
5-2. 実験操作.....	115
5-2-1. 放電前後の電極表面状態の XPS による電極の評価.....	115
5-2-2. 放電による気相の発光スペクトル.....	115
5-2-3. 気相中酸素の抑制.....	115
5-2-4. pH 変化における相界面反応.....	116
5-2-5. 相界面反応トラップセル.....	117
5-3. 結果と考察.....	118
5-3-1. 放電場における酸素の影響.....	118
5-3-2. 気相中における酸素の影響.....	120
5-3-3. 気相中の酸素による HO $\cdot$ の増加.....	121
5-3-4. 水相 pH 変化による相界面反応.....	123
5-3-5. 反応プロセスにおける酸化・還元を選択制御.....	124
5-4. 結言.....	127
参考文献.....	128
第6章 結論.....	130
研究業績一覧.....	136
謝辞.....	141

## ABBREVIATIONS

P/L reaction	plasma/liquid interfacial reaction : 相界面反応
N <sub>atom</sub>	原子状窒素
N <sub>2</sub> <sup>*</sup>	励起窒素分子
N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	窒素分子イオン
DBD	dielectric barrier discharge : 誘電体バリア放電
ESR	electron spin resonance
DMPO	5, 5-dimethyl-1-pyrroline-N-oxide
N <sub>2</sub> (A)	励起窒素分子 A の励起状態
N <sub>2</sub> (B)	励起窒素分子 B の励起状態
N <sub>2</sub> (C)	励起窒素分子 C の励起状態
N( <sup>4</sup> S)	原子状窒素の基底状態
N( <sup>4</sup> P)	原子状窒素 2p 軌道にあった電子 1 つが 3s 軌道に励起した状態
VUV	Vacuum ultraviolet Absorption Spectroscopy
CRDS	Cavity Ring-down Absorption Spectroscopy
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy

# 第 1 章

## 序論

## 第1章

### 1-1. 工業的窒素固定

窒素は、生物が生きていく上で必須の元素であり、地球大気成分の約78%を占める。しかしながら、窒素は化学的に非常に安定な分子であり、ごく一部の真菌類を除いて、生物は窒素の代謝機構を持たず、直接取り込むことが出来ない。そのため、植物はアンモニア態窒素や硝酸態窒素として固定化された窒素を取り入れ利用し、動物は固定化された窒素、すなわち植物等を摂食することで窒素源を得ている。したがって、農業用肥料としての窒素、すなわちアンモニアや硝酸は非常に重要な窒素化合物であり、それらを合成する技術はとても重要である。窒素の固定化反応は、その必要性・重要性から19世紀末から研究されており、アンモニアの合成を行うハーバー法が発見されて100余年が経つ。それ以降も、生物学的な窒素固定の研究や、電気的な方法など、数多くの窒素固定が研究されてきている。現在の地球上の窒素の固定化の割合は、①生物学的窒素固定において約60%②雷による放電や化石燃料の燃焼による窒素酸化物の生成に約10%、③工業的窒素固定に約30%であると推定されている<sup>1</sup>。特に、人口増加に伴う食糧生産において、工業的な窒素固定の役割は非常に大きい<sup>2</sup>。

1913年にハーバー・ボッシュ法（HB法）により工業的にアンモニアの製造が始まってから、20世紀のアンモニア生産量の増加と世界的な人口の増加には関連性がある。人口増加に伴う食糧生産の増加に大きく貢献したと言える。このように工業的な窒素固定技術に占める役割は、私達人類において欠かせない技術であり、今後の人口増加においても重要である。食糧生産と工業的な窒素固定の関係性について述べてきたが、次に工業的な窒素固定で代表的なアンモニア製造について述べていく。アンモニアの利用用途として、最も多いのが農業用肥料としての利用である<sup>3,4</sup>。



## 第1章

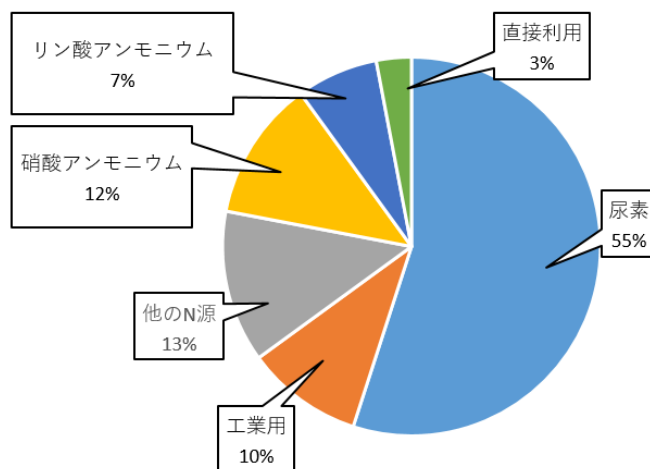


図 1-1 アンモニアの用途(2011)

出所：Nexant<sup>5</sup> データより作成

産業用としての需要としては、キュプラ繊維の原料<sup>6</sup>、 $\text{NOx}^{7-10}$ の脱硝触媒用の還元剤としての利用などが挙げられる。アンモニアの工業生産が始まって100年以上を経過した現在も、産業用アンモニアの需要は増加傾向である。近年では、アンモニア分子の水素密度が高く、貯蔵性が長けていることから、水素エネルギーキャリアとしての方途も想定されてきており、世界的にアンモニアの需要は増加していくと考えられる<sup>11,12</sup>。

水素がエネルギーとして着目される最も大きな要因は、水素は燃焼の際に $\text{CO}_2$ を排出しない利点があるからである<sup>13,14</sup>。化石燃料に代わる新たなクリーンエネルギーとして注目されている。しかしながら、一見クリーンに見える水素の利用であるが、弱点もある。水素の最終段階の利用としては水しか排出しないクリーンな用途ではあるが、水素の製造工程は、石炭や天然ガスの水蒸気分解による水素生成に依存しており、その原料採掘・運搬・水蒸気分解の全工程で $\text{CO}_2$ が排出されるために、完璧なクリーンエネルギーとは言えない。こうした観点から、世界中で安価に且つ大量に水素を製造する技術や、 $\text{CO}_2$ を排出しない水素製造、また再生エネルギーによる水の電気分解による水素製造が研究されている。水素を自然エネルギーから経済的に取り出せるかが水素社会実現への

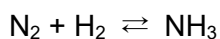
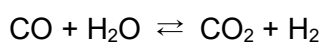
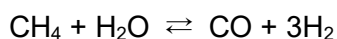
## 第1章

課題である<sup>15</sup>。

そこで、注目されてきたのがアンモニアである<sup>15,16</sup>。アンモニアの1分子当たりの水素含有量が高く、液体になりやすいので、水素に比べて運搬が容易である。水素は、常温、常圧で気体であるため、輸送可能なエネルギーとして用いるとなれば、温度を下げ、数10 MPaの圧力をかける必要があるため、莫大なエネルギーを要する<sup>15</sup>。一方アンモニアは、室温で0.857 Mpa<sup>12</sup>の低圧で液化することが出来、また、アンモニアは水溶解度も非常に高いという特徴がある (87.5 g NH<sub>3</sub> gas/100g H<sub>2</sub>O [0 °C]、52.6 g NH<sub>3</sub> gas/100 g H<sub>2</sub>O [20 °C])。こうした観点から、水素供給コストの削減のために、有機ハイドライド<sup>17-20</sup>と共に水素キャリアの可能性として検討されてきたが、アンモニアは有機ハイドライドに比べて約2倍以上の水素貯蔵量を有する事に加えて、製造に要する原料が水素と空気のみであることから、アンモニアに分子キャリアとしてのアドバンテージがあると考えることが出来る。また、現状の化学産業において、アンモニアの製造量は他の化学物質と比較すると圧倒的に多く製造されており、改めて水素キャリア用の化学物質のための製造プラントの構築する必要がない事も挙げられる。アンモニアを用いた水素社会のイメージは、まず水素を製造し、その水素を原料としてアンモニアを製造し、水素需要のある場所へアンモニアとして運搬、プラントでアンモニアを再び水素に分解し利用する流れである。ここで、重要なのは、水素製造やアンモニア製造においてCO<sub>2</sub>を多量に排出していることである。最終過程で、CO<sub>2</sub>排出せずとも、その途中の工程でCO<sub>2</sub>排出しては、クリーンなエネルギーシステムとは言い難い。そのために、水素製造、アンモニア製造において、CO<sub>2</sub>を排出せず、太陽光などの再生可能エネルギーを利用した製造技術が求められている。次のセクションで後述するが、アンモニア製造に必要なエネルギーは莫大であり、再生可能エネルギーを利用する事を考えると、反応に高温・高圧下を必要としない条件の検討が必要である。また、原料製造の段階からCO<sub>2</sub>フリーな製造法が求められる。最近では、アンモニアを直接利用する研究技術も報告されている

## 1-2. 低エネルギー型の工業的窒素固定研究

工業的な窒素固定では、炭化水素などからの水素製造から反応を考えると、以下の反応でアンモニアが合成する。



上の式からも読み取れるように、反応過程で $\text{CO}_2$ を排出していることが分かる。全世界で製造される水素のうち45%がアンモニア製造に使われている<sup>1</sup>ことから、アンモニア製造における $\text{CO}_2$ 排出が多大であることが分かる。現在、アンモニアは、HB法または、その改変プロセスによって大量生産している<sup>2-4</sup>。HB法は、複数のプロセスのコンビナート化が必要であり、大量生産によってエネルギー収率が向上している側面がある。原料生成である水素製造工程や各工程には、大量のエネルギーが必要である他、プラントでの製造から目的地までの運搬にもエネルギーを要する。 $\text{CO}_2$ の排出量で見ると、アンモニア製造（原料材料・輸送、製造物輸送含む）に消費されるエネルギーは、全世界の1~2%を占め、そのことは、この製造プロセスが多大な $\text{CO}_2$ 排出源であることも意味する<sup>2,28</sup>。アンモニア製造に多大なエネルギーを必要とする原因として、窒素分子の安定性が挙げられる。窒素からアンモニアを生成するには、非常に安定な窒素の三重結合の切断が課題であり<sup>29-31</sup>、高温・高圧下のエネルギーを投入することで、窒素の解離を行ってきた。そのため、窒素と水素を固定触媒上で反応させるには、高温・高圧下（500℃・300気圧）を要する<sup>2,11,32-35</sup>。このようなエネルギー消費を縮減するために、現行のアンモニアの工業的製法でHB法に代わる新たなアンモニア合成技術が盛んに研究されている。

## 第1章

高温、高圧といった反応場を要するHB法に取って代わる、常温、常圧といった低エネルギー消費型のアンモニア製造プロセス技術の確立を目指している。低エネルギー型かつ小中規模で発停容易のアンモニア製造技術が確立することで、需要地生産、すなわちオンサイト生産が可能な中小規模のアンモニア生産が可能になる。こうした技術は、地球上で広く分散して高まるであろうアンモニア需要に対しても対応でき、現地でのオンサイト生産によって、輸送に係わるエネルギー消費とCO<sub>2</sub>排出の両方を削減することが期待できる。

低エネルギー型のアンモニア合成としては、窒素の解離に必要なエネルギーを温和な条件で行うことや、原料製造も含めて、CO<sub>2</sub>の排出を大きく引き下げるプロセスが求められる。これらの条件を下に、現状の低エネルギー型のアンモニア製造プロセスは、4つの分野で積極的に研究が行われている。HB法への利用を目的とした、低温常圧を可能にする触媒技術の開発、プラズマによる技術、電解合成法、酵素といった生化学反応を模倣したアンモニア合成技術である。これらの低エネルギー型のアンモニア合成技術であるが、エネルギー消費、それに伴うCO<sub>2</sub>排出、オンサイト生産において、異なるアプローチで課題解決を目指している。

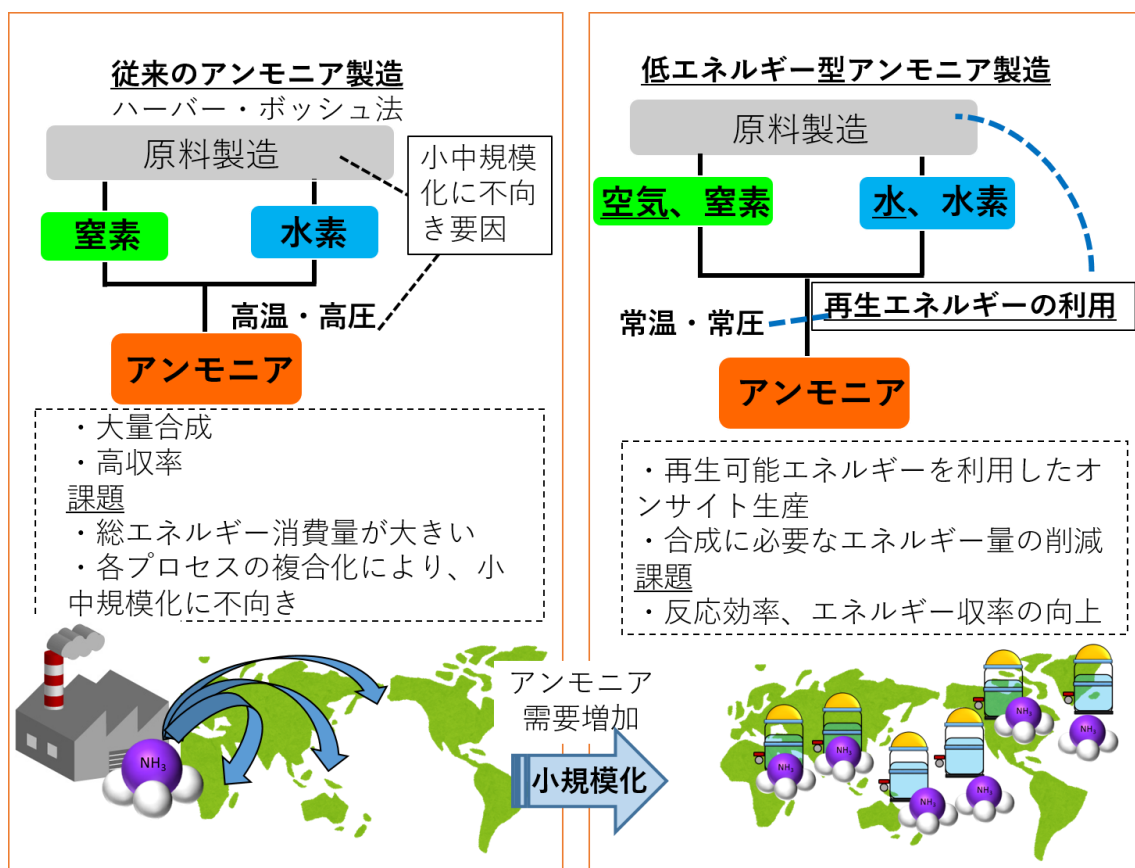


図 1-2 従来のアンモニア製造と低エネルギー型アンモニア製造

大きく分けると、原料に水素を用いるか用いないかの2つに分類される。水素を用いる場合、反応に要するエネルギーの削減が第一命題である。エネルギーの削減に伴いCO<sub>2</sub>排出を抑制し、高温・高圧の状態を改善する事で、オンサイト生産が可能になる。将来的に再生可能エネルギー由来による水素を用いる上でも、常温・常圧に近い状態が望ましい。水素を用いる技術は、触媒法、生化学反応、プラズマ法に当てはまる。原料に水素を用いるが、反応場の律速段階である窒素の解離に重きを置き、温和な条件下でのアンモニア合成技術を研究している。一方で、電解合成法と一部のプラズマ法は、原料に水素製造を必要としないアンモニア合成技術である。直接の水素源として水を用いること、すなわち水素の製造を必要としないことにより、水素製造によるCO<sub>2</sub>の排出が無く、また、需要地で容易に調達可能な水と空気を原料として製造する事で、原料の採掘・貯蔵・

## 第 1 章

輸送に係わるエネルギー消費とCO<sub>2</sub>排出とを削減できる利点がある。水を水素源とするアンモニア合成反応は、水から水素を製造するエネルギーよりも少ない反応エネルギーで反応できるかが鍵になる。窒素の解離は、どの方法でも必要な反応段階であるので、それに要するエネルギーが、水素製造に要するエネルギー（製造、輸送を含む）より少なく済むかがエネルギー観点からの比較基準になる。将来的なオンサイト生産を目指す上で、水を直接原料としてアンモニアを合成するか、再生エネルギーによる水の電気分解から水素を生成し、温和な条件でアンモニアを合成するかで、それぞれに課題解決の対策が異なる。

### 触媒法

触媒法によるアンモニア合成において、窒素の解離が重要であり、アンモニアの生成の律速段階であるとされてきた。そのため、HB法による反応ではFe触媒もしくは、Ru触媒が窒素分子の三重結合を高速に切断してきた<sup>36-41</sup>。また、触媒上で同時に水素を切断し、触媒の表面で反応が進行するプロセスを踏まなければならない。水素が触媒を覆いすぎると、反応性が低下するといった水素被毒の問題もある。触媒には、気体分子を補足吸着し、同時に反応の活性化エネルギーを低下させる役割が求められ、様々な触媒の開発が研究されている<sup>42-45</sup>。

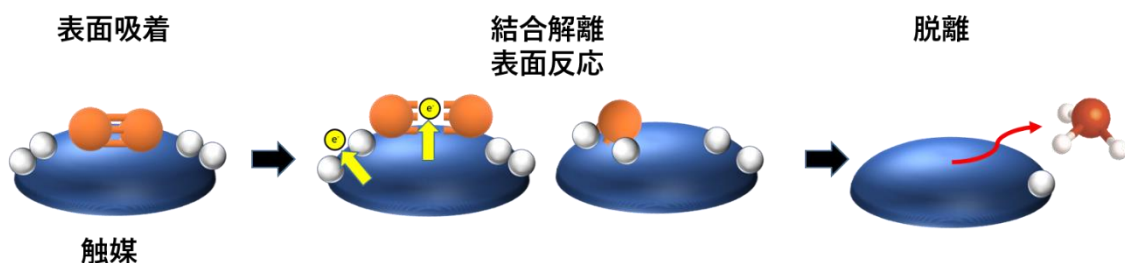


図 1-3 触媒法による反応プロセス

## 第1章

最近の研究では、細野らによって開発された。C12A7エレクトライドの触媒にRuを担持する事で、低温・低圧 (340~400°C・1気圧) でアンモニアの合成に成功している<sup>46,47</sup>。従来の触媒に比べて、反応に必要な活性化エネルギーが低く合成に有用であることが報告している。C12A7エレクトライドの反応系は、Ruによって窒素分子、水素分子を切断し、水素はH<sup>+</sup>として触媒内に包摂され、原子状水素となって飛び出し、窒素と反応するプロセスによって水素被毒を克服したと考えられている。

### 生化学模倣触媒

生化学反応を模倣した触媒技術も研究されている<sup>48-51</sup>。1930年に、H.Botelsが窒素固定菌である*A. chroococcum*にモリブデン(Mo)を入れると成長が促進された研究を元に、酵素中の金属が窒素分子の固定点となって窒素固定を進行する事が分かってきた<sup>1</sup>。そのために、酵素の窒素固定の反応点を模倣した触媒技術の開発が進められてきた。金属に固定された窒素分子は窒素錯体を形成する事で、窒素分子のN-Nの結合間が延びて反応しやすくなる<sup>52-55</sup>。その後プロトンが付加されることによってアンモニアが合成される。これらの窒素錯体の研究は、窒素分子の固定後、有用な窒素化合物の合成が目的であるため、反応系にはプロトンや電子の受け渡しが関係してくる。そのため、還元剤の使用や水素溶液中で行われる研究例が多い。最近の報告で、西林らの研究グループは、Moの周りの配位子の設計を変化する事で、常温・常圧下でアンモニアの合成に成功している<sup>56</sup>。工業化への視点で考えると、水溶液中の反応ではあるが、反応量と当量の還元剤を要する反応であるため、それを含めた収率収支やスケールアップの困難などの課題が残る。

### プラズマ触媒法

触媒技術とプラズマ技術を合わせた研究も最近では報告されている<sup>57-63</sup>。窒素分子の

## 第 1 章

解離エネルギーは9.76 eVであり<sup>64</sup>、放電によって加速された電子の衝突によって克服されている。また放電の形態によっては $\sim 10^4$  Kの温度を有し、温度の影響は反応に大きく影響してくる<sup>65</sup>。プラズマ-触媒法によるアンモニア合成は、Gomezらによって $N_2$ からアンモニアへの変換効率7 %<sup>66</sup>、Akayらは変換効率16 %を報告している<sup>67</sup>。プラズマ-触媒法は、誘電体充填バリア放電という放電形態で合成している。誘電体バリア放電は2章に詳しく後述する。誘電体充填バリア放電は、放電器の中に触媒が充填されているイメージを持ってもらいたい。ちなみに、HB法による $N_2$ からアンモニアへの変換効率は15 %であり<sup>2,40</sup>、変換効率だけで見たら十分に活用性があるように見えるが、エネルギー収率で考えたときには未だ現実的とは言えない。また、触媒による反応機構と放電による電子衝突の側面を併せ持つので、反応機構が複雑化している。触媒による表面での反応機構は、Langmuir-Hisheld機構とEley-Rideal機構がある<sup>68,69</sup>。どちらも触媒表面上で反応する事には変わらないがその過程が異なる（図1-4）。

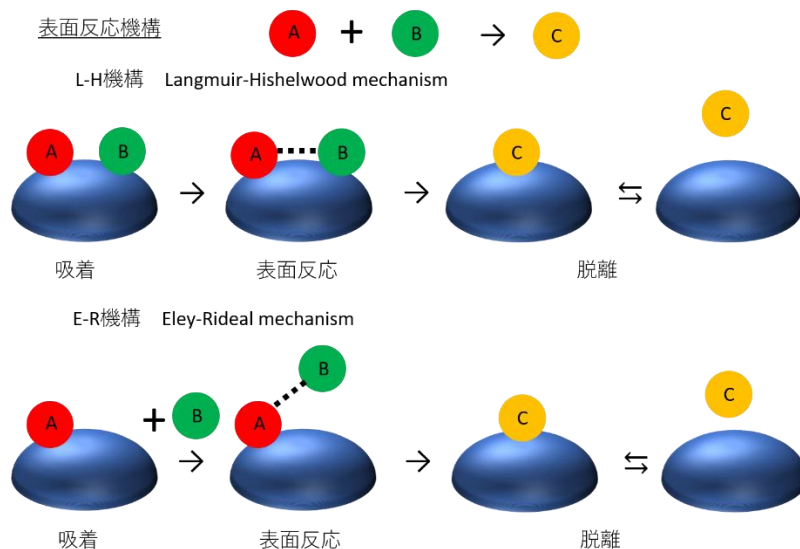


図 1-4 触媒表面の反応機構



HB法は、L-H機構に対して、プラズマ-触媒法はL-H機構とE-R機構が混在する反応機構であるため、反応機構が複雑化している。また、放電内では気相中でアンモニア生成と分解が同時に起こることも反応機構の複雑化の原因を担っている。また、気体温度の関係は、反応機構に大きく影響している。例えば、高温になるとL-H機構の方が進行しやすく、触媒表面上への気体分子の吸着が重要な要因になってくる。低温下では、プラズマ気相中でNやNHが生成する事で、E-R機構が進行しやすい。プラズマ-触媒法に関しては、放電に注力した誘電率の高い触媒と、Ruなどを担持し窒素吸着を促進する反応系に特化した触媒を詰めた研究例の報告に分かれる。放電器内に充填する触媒の役割がそれぞれに異なるので、反応が明確には解明されていない。例えば、誘電率の高い触媒を詰めた場合は、電子を放出や電界強度の変化、電解変化による電子速度などの電気的なパラメーターと同時に触媒単体の吸着性能を同時に検討する必要性がある。

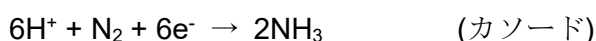
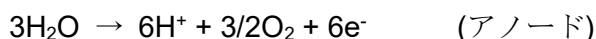
表 1-1 触媒法とプラズマ-触媒法の反応機構<sup>57</sup>

触媒法 (HB法)		プラズマ-触媒法	
触媒表面	L-H機構	$\begin{array}{l} \text{N}_2(\text{s}) \rightarrow 2\text{N}(\text{s}) \\ \text{H}_2(\text{s}) \rightarrow 2\text{H}(\text{s}) \\ \vdots \\ \text{NH}_2(\text{s}) + \text{H}(\text{s}) \rightarrow \text{NH}_3 \end{array}$	
	E-R機構	$\text{NH}_2 + \text{H}_2(\text{S}) \rightarrow \text{NH}_3$	$\text{H}_2 + \text{NH}(\text{S}) \rightarrow \text{NH}_3$
気相中の反応		$\text{H} + \text{NH}_2(\text{S}) \rightarrow \text{NH}_3$	
		$\text{NH} + \text{H}_2 + \text{M} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{M}$	$\text{H} + \text{NH}_2 + \text{M} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{M}$
		$\text{NH} + \text{NH}_2 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{N}$	$\text{NH} + \text{NH}_2 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{N}$
		$\text{NH} + \text{NH}_2 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{N}$	$\text{NH} + \text{NH}_2 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{N}$
		など	など
		* M = N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub>	

## 第1章

### 電解合成法

電気化学反応による最近の研究では、ほとんどが水素ではなく、水と窒素の電解反応、すなわち、水の電気分解反応と窒素の還元反応とが正負電極でそれぞれ進行する電解反応によってアンモニアを生成している<sup>70-74</sup>。



アノード側とカソード側を分けたH型の電極セルを用いて電解合成反応を行っている。アノード側とカソード側の間は、ナフィオン膜を介して、プロトンが行き来している。この時カソード側では、水素生成と窒素還元反応が競合反応になる。水素生成を抑制し、アンモニア生成を選択的に行えるかが肝になる。電気化学反応の場合、ファラデー効率で議論される。ファラデー効率は、電気化学反応の際に流れる全電流のうち、生成物に消費された電流の割合を示す指標である。ファラデー効率によって電極の触媒能を議論する事が出来る。アンモニアの電解合成の場合、シミュレーションによる計算では、ファラデー効率が50 %を超える触媒電極を開発する事で、HB法に匹敵する可能性があると言われている<sup>75,76</sup>。既にファラデー効率が50 %を超える結果がいくつかの論文で報告されているが、単位時間当りのアンモニア生成量は少ない<sup>76,77</sup>。エネルギー収率で比較すると、HB法の80-111 g/kWに対して1000分の1ほどである<sup>78</sup>。そのため、反応速度の改善が必要である。

オンサイト生産や小中規模化による製造では、低エネルギー化の課題解決へのアプローチがそれぞれの研究分野によって異なる。全ての研究分野に共通するのは、将来的には、再生可能エネルギーを利用したアンモニア合成である。①再生可能エネルギーを水素製造に用いて、温和な条件下でアンモニアを合成する、②原料に水を用いて、反応場

## 第1章

に再生可能エネルギーを利用してアンモニア合成を行う、この二つの方向性で現在課題解決が行われている。将来において、オンサイト生産によるアンモニア合成に適した技術、また水素社会に適した技術はどの分野であるのかを競い合っている。

### 1－3．相界面反応

春山研究室では、水素を使わず水と空気（窒素）を直接原料とし、気相／水相界面を反応場とした、常温・常圧の一段階反応でアンモニア合成を行う相界面反応を見出している<sup>79</sup>。相界面反応法は、水素製造を必要とせず、原料である空気（窒素）と水は容易に現地調達できるので、需要地でのアンモニア製造が期待される。また、この反応系は、小中規模に適すると考えられ、反応の発停が自在であることから、需要に際した生産、総所要エネルギーの低減化や、そして総CO<sub>2</sub>排出量の抑制が期待される。

相界面反応は、放電によって形成されたプラズマ気相と水相の異相界面を反応場とする反応プロセスである。図1-5に示すように、放電後に生成される気相の活性種が水相最表面で水素結合していない水分子のHを引き抜くことで、水と窒素が反応し、アンモニアが水相で合成される。

相界面反応 プラズマ気相／水相界面

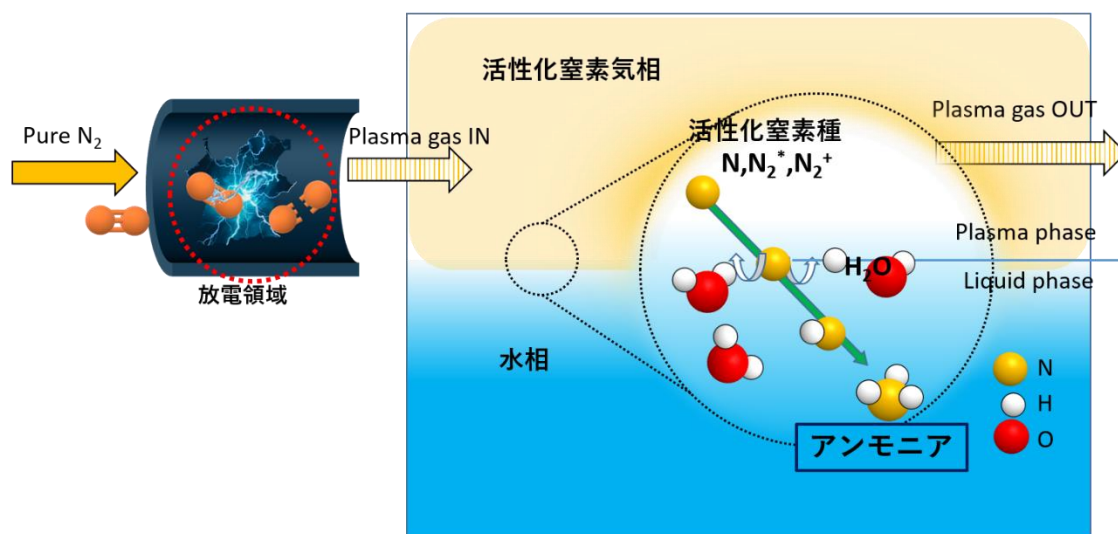


図 1-5 相界面反応の概略図

出典：Tatsuya Sakakura, *et al.*, *Green Chemistry*, **20**, 627-633 (2018)<sup>80</sup>

Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry

相界面反応では、励起状態の窒素が、水分子のHを引き抜く反応によってアンモニア生成を行う還元反応と、水分子由来の酸素と反応して硝酸類を生成する酸化経路とが存在する。相界面反応における、還元経路（アンモニア生成）と酸化経路（硝酸生成）を制御することが出来れば、工業的にも重要な意味を持つ新たな化学プロセスになると考えられる。反応経路を制御していく上で、重要な項目として、水相の状態や放電によって形成される活性種の状態等が挙げられる。放電によって形成された窒素プラズマ気相中には、原子状窒素( $N_{\text{atom}}$ )、励起窒素分子( $N_2^*$ )、窒素分子イオン( $N_2^+$ )といった活性種が生成される。活性化窒素種が、水分子と反応する事で、水相中には水分子由来の活性種が生成される。水分子由来の活性種には、水素ラジカル( $H\cdot$ )、ヒドロキシルラジカル( $OH\cdot$ )、酸素原子ラジカル( $O\cdot$ )、酸素分子( $O_2$ )、過酸化水素( $H_2O_2$ )、ヒドロペルオキシルラジカル( $HO_2\cdot$ )、水酸化物イオン( $OH^-$ )、プロトン( $H^+$ )などがある。つまり、気相／水相の界面には、イオン、ラジカルといった複数の活性種がそれぞれに存在するため、気相の活性

## 第 1 章

種と水相の活性種の状態が非常に重要な反応プロセスである。

水相と気相のそれぞれの相の励起状態は、反応系に大きく影響するので、特に重要な状態を水相と気相状態に分けて言及する。

### 水相最表面

相界面反応のユニークな点は、水相最表面には水素結合していない水分子が存在することに着目した点である。水は液体であるが、水分子同士が水素結合していることから、水分子の凝集体であると考えることが出来る。この凝集体である水は特異な性質を有しており、水分子の凝集構造は、計算科学や新しい分析技術の発展に伴い、解明が進んでいる<sup>81-84</sup>。特に、液体として存在する水分子の挙動として、温度を下げた時の密度、熱容量などの熱力学的な特性変化は、他の液体とでは異なる挙動を示すことや<sup>85</sup>、表面の水分子とバルク中の水分子では、電子の取り込み方に違いがある事等が報告されている<sup>86,87</sup>。つまり、最表面とバルク中の水分子ではその状態が異なるために、特性に違いが生じることが予測される。その違いを生じる大きな要因は、水素結合の存在である。水分子の水素原子は、弱い正電荷を帯び、酸素原子は負電荷を帯びているために、水分子の正電荷の部分に他の水分子の負電荷部分が引き付けられる、また逆に負電荷部分に正電荷部分が引き付けられる現象を水素結合という。この水素結合が表面では、バルク中より強い水素結合が存在することが明らかになっており、気相と水相の界面における水分子の挙動の解明は、空気と水の界面現象を明らかにする鍵となる。

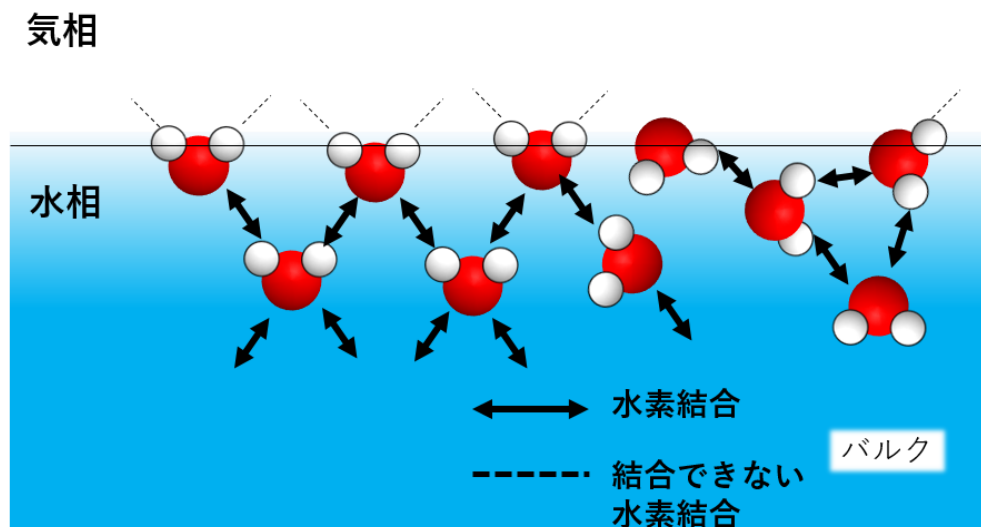


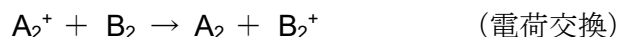
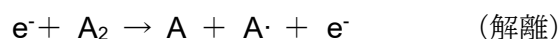
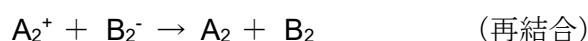
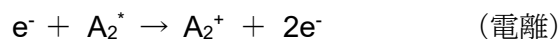
図 1-6 気液界面（水相最表面）に存在する水分子の特異状態の模式図

## プラズマ気相

放電によって生成されるプラズマは、様々なエネルギー状態にある電子、イオン、中性粒子を含み、それぞれに衝突を繰り返す状態である<sup>88,89</sup>。気体の絶縁破壊が行われる領域では、電離、電子付着、再結合が起こり、荷電粒子の発生と消滅が行われるほか、分子の励起や解離などが化学的に活性な状態が生成される<sup>65</sup>。絶縁破壊によって行われる放電現象は、気体の種類、温度、圧力や、印加する電圧の強度、信号、極性といった気体の条件、印加電圧の条件によって異なる放電状態を示す。また、放電器を形成する電極などの材料によっても大きく影響する。これらの絶縁破壊に至るまでに取り巻く環境下に大きく影響するため、放電現象を明確に解明するために、様々な視点から注意深く研究する必要がある。本研究では、窒素プラズマを用いて相界面反応を行っており、窒素分子の状態が反応に大きく影響する。窒素プラズマ中は、生成される原子や分子の電子状態が異なる複数の状態が存在する。加速された電子は、気体分子に衝突する事で、電子エネルギーは気体分子の電離や解離にエネルギーが消費される<sup>65</sup>。また、それだけでなく、気体分子の内部エネルギーに蓄えられることもある。具体的には、分子

## 第1章

の回転エネルギーや振動エネルギー、分子内部での電子励起といった量子化されたエネルギー準位に変換されている。これらの量子化されたエネルギー準位の指標を用いることで、プラズマの状態などの評価が行われる。電子による気体分子への衝突は以下の経路などがある<sup>65</sup>。



$e^-$  : 電子、 $A_2, B_2$  : 基底状態の2原子分子、 $A_2^+$  : 分子正イオン、 $A_2^-$  : 分子負イオン、 $A_2^*$  : 励起分子、 $A$  : 解離原子、 $A^+$  : 解離原子イオン、 $A \cdot$  : ラジカル

電子エネルギーが様々な過程を得て、気体分子に活性化状態を付与している。これらの過程を得てイオン、ラジカル、励起分子を生成するためには、反応を開始するのに最小なエネルギーを必要とする。このエネルギーは、図1-7に示す窒素分子のポテンシャルエネルギーによって得られる。2体間の場合、ポテンシャルエネルギーはレナード・ジョーンズ型、モース型などによって計算されることが多い<sup>88-90</sup>。ポテンシャルエネルギーが、2体間の距離にどのように影響を示すかを表している。2原子分子の場合、実際の分子のポテンシャルモデルは、モースモデルを用いた近似式で表される<sup>65</sup>。

## 第 1 章

$$U(r) = D_e \{1 - e^{a(r-r_0)}\}^2$$

$U$  : ポテンシャルエネルギー

$r$  : 分子間距離

$r_0$  : 平衡結合距離

$D_e$  : 結合解離エネルギー

$a$  : 曲線を表現する定数

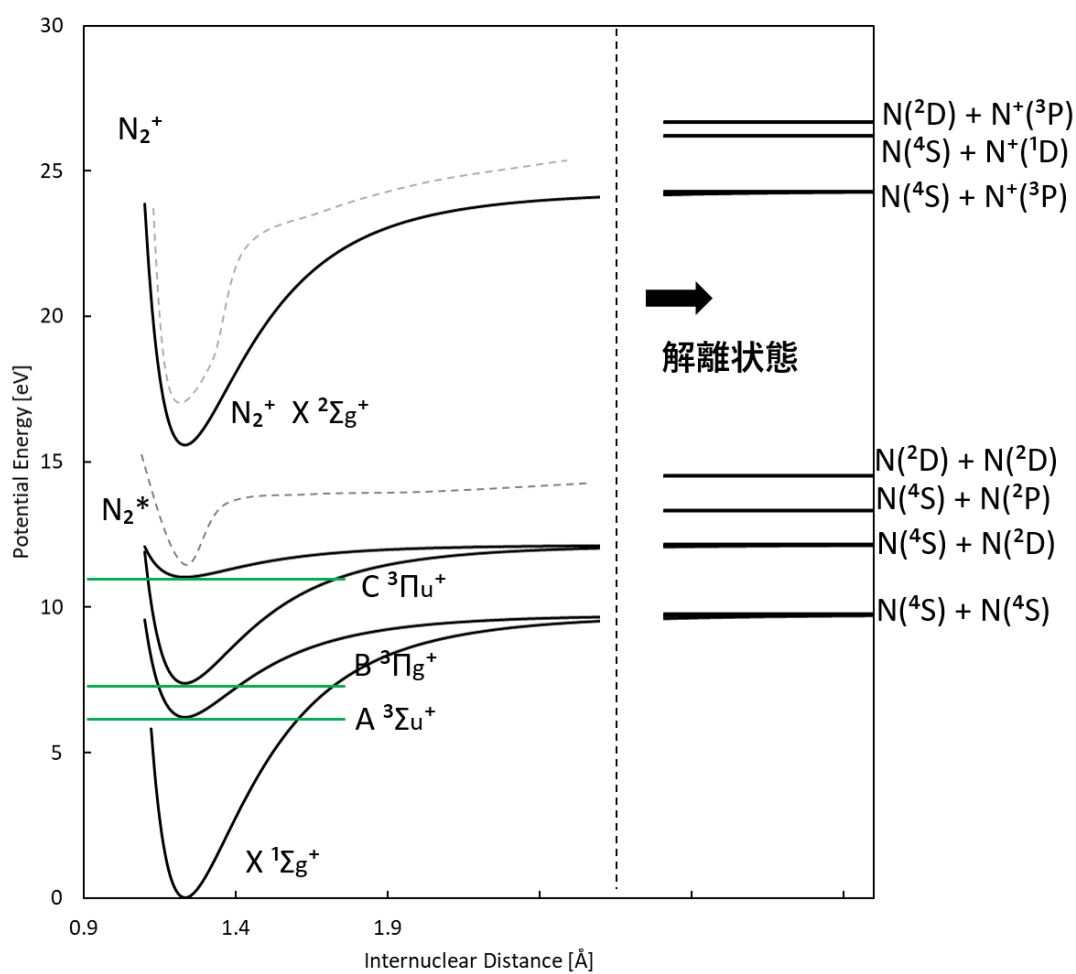


図 1-7 窒素分子のポテンシャルエネルギー

窒素分子のポテンシャルエネルギーによる励起分子は、エネルギー状態の低い順にABC  
といったように表記される。また、アルファベットの隣の右側は、に  $\Sigma$  や  $\Pi$  といった電



## 第 1 章

子の状態が示されている<sup>91</sup>。プラズマによる解析は、このポテンシャルエネルギーを元に励起状態の遷移過程（例えば、**B**→**A**は、励起状態**B**から**A**状態への遷移を示す）、解離エネルギーを考察する事が出来る。本報告では、反応系に寄与する電子状態やエネルギー状態については、2章、3章で詳しく記述する。

### 1－4．本論文の目的

低エネルギー型の窒素固定反応の研究を行う上では、窒素の三重結合をどのように解離するかといった点や、水素製造にかかるエネルギー消費の課題を避けては通れない。窒素分子の解離状態について、前述した触媒的な解離と、放電や電気化学エネルギーによる解離がある。放電による解離については、電子衝突による結合解離以外にも、放電電極への窒素分子の吸着を得て解離した状態も存在し得る。このような放電電極についても、物理的な構造や金属種による電子放出など議論する必要がある。しかしながら、放電電極による気相アンモニア合成の議論は、原料に水素を用いる点では、**HB**法と同じであり、また、放電場と反応場が同じであるという原理上の要件により、アンモニアの生成反応と分解反応とが同時に進行するために、反応系が複雑化している。そのため、この領域での研究は、放電に特化した電氣的なパラメーターで議論する研究が多く、反応活性種に着目した研究は少ない。窒素固定を行う上では、反応経路を明確にし、最適な電極構造を構成する事、最適な反応場を構成する事が、低エネルギー型プロセスに繋がる。

本論文は、低エネルギーによる窒素固定を行うため、原料に水と窒素を利用した相界面反応の反応機構の解明、生成速度の増大、エネルギー収率の向上を目的としている。相界面反応は、水を直接の水素源とするので、水素製造が不要で、また、放電場と反応場が別々の領域にあるため、反応機構の解明がしやすい利点がある。このことは、反応

## 第 1 章

制御の容易さにも繋がると考えられる。放電によって形成されたプラズマ気相が水相に到達した瞬間の異相界面が反応場になるため、水相に到達する前のプラズマ気相の定性を行うことで、反応機構の解明を考察する事が出来る。放電で形成される窒素活性種には、原子状窒素、励起窒素分子、窒素イオンが存在するが、それぞれに異なる寿命を有し、安定性が異なるため、水分子との反応が異なることが大いに予想できる。また、気体の反応種によって反応性が異なることを明確にすることが出来れば、水相の状態の検討にシフトすることで、反応場の最適化を見込むことができる。

本研究のコンセプトは、気相状態と水相状態の各相の励起状態の制御による窒素固定の制御である。例えば、気相に反応性の低い活性種が存在する場合は、水相を反応しやすい状態にする事で反応プロセスの最適化を検討する。そのために、気相と水相それぞれに存在する反応性の異なる活性種を明確にする必要がある。活性種が明確になった後は、反応量増大を目的とした、気相と水相の活性種に最適な反応場をデザインする。上記の目的を達成するために、以下に示す研究課題を設定し、それぞれを研究検討した。

### 気相活性種の解明

気相活性種について、原子状窒素と励起分子をターゲットとした。窒素分子解離後の原子状窒素は、大気圧下で反応性の高い活性種である一方、寿命が短く安定性に欠ける。つまり、すぐに再結合してしまい窒素分子に戻る。しかしながら、反応性の高いことは間違いないので、原子状窒素の水分子への反応の寄与を明確にすることを目的とし、原子状窒素の定量解析を行った。寿命が短い原子状窒素に対して、準安定状態である励起窒素分子についても考察した。反応場である水相への到達距離が長い場合における、励起窒素分子の水相への影響を検討した。同時に、気相活性種の制御によって、窒素固定における還元経路、酸化経路の選択性が制御可能かどうか検討した。

## 第1章

### 水相への紫外光照射による反応速度向上

水相に紫外光を照射することで、それ単体のエネルギーによって水分子が解離する。水相で生成された $\text{H}\cdot$ と $\text{HO}\cdot$ は、気相活性種との反応に大きく影響する事が考えられる。水相の状態を変化させることで、窒素固定にどのように影響するのか、反応選択性が変化するかを検討した。

### 化学工学的な戦略

反応機構の解明を元に、活性種制御に基づく、窒素の酸化反応と還元反応の反応制御、反応速度の向上を目的とした検討を行った。相界面反応における窒素固定の律速段階は、気相活性種の量、寿命、反応性によって異なる。活性種特性に合わせた気相形成の構築や、水相状態の変化を操作する事で、化学工学的な反応制御を検討した。

本論文では、本章を含めて6つの章から構成されている。

第2章では、原子状窒素に120nmの極紫外光を照射し、原子状窒素を励起させることで、透過率の減少を精密に分析することによって、原子状窒素の定量解析を行った。この原子状窒素を測定した条件と同様に相界面反応を行うことで、原子状窒素の水分子への寄与の解明を行った。

第3章では、準安定状態である励起窒素分子の定量解析を行った。Cavity Ring-Down Spectroscopy (CRDS)法による定量分析を行った。この励起窒素分子を測定した条件と同様に相界面反応を行うことで、励起窒素分子の水分子への寄与の解明を行った。

第4章では、水相表面に紫外光を照射し、水相の条件を変化した時の相界面反応の影響を解明した。3つの反応場で比較し、事前に紫外光照射した反応場が有効であることが明らかとなり、窒素活性種との関連性を検討した。

第5章では、窒素の酸化還元経路の制御や反応速度向上について、化学工学的に検討

## 第 1 章

した。

第6章では、気相活性種と水相活性種の活性種制御における窒素固定反応への影響について、第2章から第6章で得られた成果を総括した。

## 参考文献

1. 干鯛眞信著. 窒素固定の科学 化学と生物学からの挑戦. (裳華房, 2014), pp29, 38,42-78, 82.
2. Erisman, J. W., Sutton, M. A., Galloway, J., Klimont, Z. & Winiwarter, W. How a century of ammonia synthesis changed the world. *Nature Geoscience* **1**, 636–639 (2008).
3. Smil, V. Detonator of the population explosion. *Nature* **400**, 415–415 (1999).
4. Oswin, H. G. Platinum Metals in the Fuel Cell. *Platinum metals rev* **8**, 42–48 (1964).
5. Nexant. Ammonia and Urea Strategic Business Analysis. *Chemsystems* (2013).
6. Kauffman, G. B. Products of Chemistry. *Journal of Chemical Education* **69**, 311–314 (1992).
7. Yang, J. *et al.* SCR catalyst coated on low-cost monolith support for flue gas denitration of industrial furnaces. *Chemical Engineering Journal* **230**, 513–521 (2013).
8. Kamei, T., Naitoh, D., Khanitchaidecha, W. & Futaba. Simultaneous Removal of Ammonium and Nitrate by a Combination of ANAMMOX and Hydrogenotrophic Denitrification. *Journal of Water and Environment Technology* **13**, 167–178 (2015).
9. 笠岡成光, 笠岡英司, 長広盛彦 & 川上喜好. 無触媒下における一酸化窒素のアンモニアによる還元反応およびアンモニア酸素による酸化反応. 日本化学会誌 **1**, 138–144 (1979).
10. Kang, M., Park, E. D., Kim, J. M. & Yie, J. E. Manganese oxide catalysts for NO<sub>x</sub> reduction with NH<sub>3</sub> at low temperatures. *Applied Catalysis A: General* **327**, 261–269 (2007).
11. Gruber, N. & Galloway, J. N. An Earth-system perspective of the global nitrogen cycle. *Nature* **451**, 293–296 (2008).
12. 小島由継 & 市川貴之. アンモニアを利用したグリーン水素キャリア. 水素エネルギーシステム **36**, (2011) pp9-10.
13. He, T., Pachfule, P., Wu, H., Xu, Q. & Chen, P. Hydrogen carriers. *Nature Reviews Materials* **1**, (2016).
14. Dincer, I. & Zamfirescu, C. Sustainable Hydrogen Production. *Sustainable Hydrogen Production* **305**, 1–479 (2016).
15. Kojima Yoshitsugu. Hydrogen Storage and Transportation Using Ammonia. *Hyomen Kagaku* **36**, 583–588 (2015).
16. Vitse, F., Cooper, M. & Botte, G. G. On the use of ammonia electrolysis for hydrogen production. *Journal of Power Sources* **142**, 18–26 (2005).
17. Orimo, S. *et al.* Complex Hydrides for Hydrogen Storage Complex Hydrides for Hydrogen Storage. *Materials Research* **107**, 4111–4132 (2007).

18. Alhumaidan, F., Cresswell, D. & Garforth, A. Hydrogen storage in liquid organic hydride: Producing hydrogen catalytically from methylcyclohexane. *Energy and Fuels* **25**, 4217–4234 (2011).
19. Zhou, G. *et al.* Porphyrin–palladium hydride MOF nanoparticles for tumor-targeting photoacoustic imaging-guided hydrogenothermal cancer therapy. *Nanoscale Horizons* 1185–1193 (2019).
20. Rodríguez-Lugo, R. E. *et al.* A homogeneous transition metal complex for clean hydrogen production from methanol-water mixtures. *Nature Chemistry* **5**, 342–347 (2013).
21. Ammonia-fired, S. O. F. Combustion Gas Turbine Power Generation and Prospect of Low. 1–10 (2017).
22. Okanishi, T. *et al.* Comparative Study of Ammonia-fueled Solid Oxide Fuel Cell Systems. *Fuel Cells* **17**, 383–390 (2017).
23. Kobayashi, H., Hayakawa, A., Somarathne, K. D. K. A. & Okafor, E. C. Science and technology of ammonia combustion. *Proceedings of the Combustion Institute* **37**, 109–133 (2019).
24. Srifa, A. *et al.* Hydrogen production by ammonia decomposition over Cs-modified CO<sub>3</sub> Mo<sub>3</sub>N catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* **218**, 1–8 (2017).
25. Yang, J., Muroyama, H., Matsui, T. & Eguchi, K. Development of a direct ammonia-fueled molten hydroxide fuel cell. *Journal of Power Sources* **245**, 277–282 (2014).
26. Okafor, E. C. *et al.* Experimental and numerical study of the laminar burning velocity of CH<sub>4</sub>–NH<sub>3</sub>–air premixed flames. *Combustion and Flame* **187**, 185–198 (2018).
27. Rightor, E. G. & Tway, C. L. Global energy & emissions reduction potential of chemical process improvements. *Catalysis Today* **258**, 226–229 (2015).
28. Smil, V. *Enriching the earth : Fritz Haber, Carl Bosch, and the transformation of world food production*. (MIT Press, 2001).
29. Pool, J. A., Lobkovsky, E. & Chirik, P. J. Hydrogenation and cleavage of dinitrogen to ammonia with a zirconium complex. *Nature* **427**, 527–530 (2004).
30. Kent, J. *et al.* Ammonia Synthesis from. *Science* **4963**, 2003–2006 (2005).
31. Shima, T. *et al.* Dinitrogen Cleavage and Hydrogenation by a Trinuclear Titanium Polyhydride Complex. *Science* **340**, 1549–1552 (2013).
32. Nielsen, R. Ammonia, Catalysis and Manufacture. in *Springer, Heidelberg* (1995).
33. Jennings, J. R. *Catalytic Ammonia Synthesis. Fundamentals and Practice*. Springer Science & Business Media (1991).
34. Lan, R., Alkhazmi, K. A., Amar, I. A. & Tao, S. Synthesis of ammonia directly from wet air at intermediate temperature. *Applied Catalysis B: Environmental* **152–153**, 212–217

- (2014).
35. Vojvodic, A. *et al.* Exploring the limits : A low-pressure , low-temperature Haber – Bosch process. *Chemical Physics Letters* **598**, 108–112 (2014).
  36. Tsai, M. C., Ship, U., Bassignana, I. C., Küppers, J. & Ertl, G. A vibrational spectroscopy study on the interaction of N<sub>2</sub> with clean and K-promoted Fe(111) surfaces:  $\pi$ -bonded dinitrogen as precursor for dissociation. *Surface Science* **155**, 387–399 (1985).
  37. Aika, K. ichi, Hori, H. & Ozaki, A. Activation of nitrogen by alkali metal promoted transition metal I. Ammonia synthesis over ruthenium promoted by alkali metal. *Journal of Catalysis* **27**, 424–431 (1972).
  38. Liang, C., Wei, Z., Xin, Q. & Li, C. Ammonia synthesis over Ru/C catalysts with different carbon supports promoted by barium and potassium compounds. *Applied Catalysis A: General* **208**, 193–201 (2001).
  39. Inoue, Y. *et al.* Efficient and Stable Ammonia Synthesis by Self-Organized Flat Ru Nanoparticles on Calcium Amide. *ACS Catalysis* **6**, 7577–7584 (2016).
  40. Ertl, G. Reactions at surfaces: From atoms to complexity (nobel lecture). *Angewandte Chemie - International Edition* **47**, 3524–3535 (2008).
  41. Cui, B. *et al.* Electrochemical synthesis of ammonia directly from N<sub>2</sub> and water over iron-based catalysts supported on activated carbon. *Green Chemistry* **19**, 298–304 (2017).
  42. Electrocatalyst, N. *et al.* Zuschriften Heterogeneous Catalysis Hot Paper Electrocatalytic Synthesis of Ammonia at Room Temperature and Atmospheric Pressure from Water and Nitrogen on a Carbon- Zuschriften. *Angewandte Chemie* **129**, 2743–2747 (2017).
  43. Bramwell, P. L., Lentink, S., Ngene, P. & De Jongh, P. E. Effect of Pore Confinement of LiNH<sub>2</sub> on Ammonia Decomposition Catalysis and the Storage of Hydrogen and Ammonia. *Journal of Physical Chemistry C* **120**, 27212–27220 (2016).
  44. Malmali, M., Wei, Y., McCormick, A. & Cussler, E. L. Ammonia Synthesis at Reduced Pressure via Reactive Separation. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **55**, 8922–8932 (2016).
  45. Hirakawa, H., Hashimoto, M., Shiraishi, Y. & Hirai, T. Selective Nitrate-to-Ammonia Transformation on Surface Defects of Titanium Dioxide Photocatalysts. *ACS Catalysis* **7**, 3713–3720 (2017).
  46. Inoue, Y. *et al.* Highly dispersed ru on electride [Ca<sub>24</sub>Al<sub>28</sub>O<sub>64</sub>]<sup>4+</sup>(e<sup>-</sup>)<sub>4</sub> as a catalyst for ammonia synthesis. *ACS Catalysis* **4**, 674–680 (2014).
  47. Kitano, M. *et al.* Electride support boosts nitrogen dissociation over ruthenium catalyst and shifts the bottleneck in ammonia synthesis. *Nature Communications* **6**, 1–9 (2015).

48. Creutz, S. E. & Peters, J. C. Catalytic reduction of N<sub>2</sub> to NH<sub>3</sub> by an Fe-N<sub>2</sub> complex featuring a C-atom anchor. *Journal of the American Chemical Society* **136**, 1105–1115 (2014).
49. Anderson, J. S., Rittle, J. & Peters, J. C. Catalytic conversion of nitrogen to ammonia by an iron model complex. *Nature* **501**, 84–87 (2013).
50. Tanaka, H. *et al.* Unique behaviour of dinitrogen-bridged dimolybdenum complexes bearing pincer ligand towards catalytic formation of ammonia. *Nature Communications* **5**, 1–11 (2014).
51. Eizawa, A. *et al.* Remarkable catalytic activity of dinitrogen-bridged dimolybdenum complexes bearing NHC-based PCP-pincer ligands toward nitrogen fixation. *Nature Communications* **8**, 1–12 (2017).
52. Tanaka, H., Nishibayashi, Y. & Yoshizawa, K. Interplay between Theory and Experiment for Ammonia Synthesis Catalyzed by Transition Metal Complexes. *Accounts of Chemical Research* **49**, 987–995 (2016).
53. MacKay, B. A. & Fryzuk, M. D. Dinitrogen Coordination Chemistry: On the Biomimetic Borderlands. *Chemical Reviews* **104**, 385–401 (2004).
54. Hoffman, B. M., Lukoyanov, D., Yang, Z. Y., Dean, D. R. & Seefeldt, L. C. Mechanism of nitrogen fixation by nitrogenase: The next stage. *Chemical Reviews* **114**, 4041–4062 (2014).
55. Khoenkhon, N., De Bruin, B., Reek, J. N. H. & Dzik, W. I. Reactivity of dinitrogen bound to mid- and late-transition-metal centers. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2015**, 567–598 (2015).
56. Ashida, Y., Arashiba, K., Nakajima, K. & Nishibayashi, Y. Molybdenum-catalysed ammonia production with samarium diiodide and alcohols or water. *Nature* **568**, 536–540 (2019).
57. Hong, J., Prawer, S. & Murphy, A. B. Plasma Catalysis as an Alternative Route for Ammonia Production: Status, Mechanisms, and Prospects for Progress. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* **6**, 15–31 (2018).
58. Li, S., Medrano, J. A., Hessel, V. & Gallucci, F. Recent progress of plasma-assisted nitrogen fixation research: A review. *Processes* **6**, (2018).
59. Butterworth, T., Elder, R. & Allen, R. Effects of particle size on CO<sub>2</sub> reduction and discharge characteristics in a packed bed plasma reactor. *Chemical Engineering Journal* **293**, 55–67 (2016).
60. Kim, H. H., Teramoto, Y., Ogata, A., Takagi, H. & Nanba, T. Plasma Catalysis for Environmental Treatment and Energy Applications. *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **36**, 45–72 (2016).



61. Mizushima, T., Matsumoto, K., Sugoh, J. I., Ohkita, H. & Kakuta, N. Tubular membrane-like catalyst for reactor with dielectric-barrier-discharge plasma and its performance in ammonia synthesis. *Applied Catalysis A: General* **265**, 53–59 (2004).
62. Mizushima, T., Matsumoto, K., Ohkita, H. & Kakuta, N. Catalytic effects of metal-loaded membrane-like alumina tubes on ammonia synthesis in atmospheric pressure plasma by dielectric barrier discharge. *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **27**, 1–11 (2007).
63. Hong, J. *et al.* Kinetic modelling of  $\text{NH}_3$  production in  $\text{N}_2$ – $\text{H}_2$  non-equilibrium atmospheric-pressure plasma catalysis. *Journal of Physics D: Applied Physics* **50**, 1–14 (2017).
64. Dutuit, O. *et al.* Critical review of  $\text{N}$ ,  $\text{N}^+$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}^{++}$ , and  $\text{N}^{++2}$  main production processes and reactions of relevance to titan's atmosphere. *Astrophysical Journal, Supplement Series* **204**, 1–45 (2013).
65. 原雅則 & 酒井洋輔. 気体放電論. (朝倉書店, 2011), pp.
66. Gómez-Ramírez, A., Montoro-Damas, A. M., Cotrino, J., Lambert, R. M. & González-Elipe, A. R. About the enhancement of chemical yield during the atmospheric plasma synthesis of ammonia in a ferroelectric packed bed reactor. *Plasma Processes and Polymers* **14**, 1–8 (2017), pp260.
67. Akay, G. & Zhang, K. Process intensification in ammonia synthesis using novel coassembled supported microporous catalysts promoted by nonthermal plasma. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **56**, 457–468 (2017).
68. Liang, R., Hu, A., Hatat-Fraile, M. & Zhou, N. Fundamentals on adsorption, Membrane Filtration, and Advanced Oxidation Processes for Water Treatment. in 1–45 (2014).
69. Zhang, S., Zhang, B., Liu, B. & Sun, S. A review of Mn-containing oxide catalysts for low temperature selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$  with  $\text{NH}_3$ : Reaction mechanism and catalyst deactivation. *RSC Advances* **7**, 26226–26242 (2017).
70. Wang, J. *et al.* Ambient ammonia synthesis via palladium-catalyzed electrohydrogenation of dinitrogen at low overpotential. *Nature Communications*
71. Cheng, S. *et al.* Oxygen vacancy enhancing mechanism of nitrogen reduction reaction property in  $\text{Ru/TiO}_2$ . *Journal of Energy Chemistry* **39**, 144–151 (2019).
72. Gunji, T. & Matsumoto, F. Electrocatalytic Activities towards the Electrochemical Oxidation of Formic Acid and Oxygen Reduction Reactions over Bimetallic, Trimetallic and Core–Shell-Structured Pd-Based Materials. *Inorganics* **7**, 1–24 (2019).
73. Cui, B. *et al.* Electrochemical synthesis of ammonia directly from  $\text{N}_2$  and water over iron-based catalysts supported on activated carbon. *Green Chemistry* **19**, 298–304 (2017).
74. Abghoui, Y., Garden, A. L., Howalt, J. G., Vegge, T. & Skúlason, E. Electroreduction of

- N<sub>2</sub> to Ammonia at Ambient Conditions on Mononitrides of Zr, Nb, Cr, and V: A DFT Guide for Experiments. *ACS Catalysis* **6**, 635–646 (2016).
75. Kugler, K., Ohs, B., Scholz, M. & Wessling, M. Towards a carbon independent and CO<sub>2</sub>-free electrochemical membrane process for NH<sub>3</sub> synthesis. *Physical Chemistry Chemical Physics* **16**, 6129–6138 (2014).
  76. Hawtof, R. *et al.* Catalyst-free, highly selective synthesis of ammonia from nitrogen and water by a plasma electrolytic system. *Asian Journal of Chemistry* **31**, 1–10 (2019).
  77. Wang, M. *et al.* Over 56.55% Faradaic efficiency of ambient ammonia synthesis enabled by positively shifting the reaction potential. *Nature Communications* **10**, 1–8 (2019).
  78. Giddey, S., Badwal, S. P. S., Munnings, C. & Dolan, M. Ammonia as a Renewable Energy Transportation Media. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* **5**, 10231–10239 (2017).
  79. Haruyama, T. *et al.* Non-catalyzed one-step synthesis of ammonia from atmospheric air and water. *Green Chem* **18**, 4536–4541 (2016).
  80. Sakakura, T. *et al.* Excitation of H<sub>2</sub>O at the plasma/water interface by UV irradiation for the elevation of ammonia production. *Green Chemistry* **20**, 627–633 (2018).
  81. Shin, S. & Willard, A. P. Three-Body Hydrogen Bond Defects Contribute Significantly to the Dielectric Properties of the Liquid Water-Vapor Interface. *Journal of Physical Chemistry Letters* **9**, 1649–1654 (2018).
  82. Marx, D. Throwing Tetrahedral Dice. *Science* **303**, 634–637 (2004).
  83. Shin, S. & Willard, A. P. Water's Interfacial Hydrogen Bonding Structure Reveals the Effective Strength of Surface–Water Interactions. *The Journal of Physical Chemistry B* **122**, 6781–6789 (2018).
  84. Campo, M. G. & Grigera, J. R. Classical molecular-dynamics simulation of the hydroxyl radical in water. *Journal of Chemical Physics* **123**, 1–6 (2005).
  85. Caupin, F. *et al.* Comment on 'maxima in the thermodynamic response and correlation functions of deeply supercooled water'. *Science* **360**, 1589–1593 (2018).
  86. Dettori, R. *et al.* Simulating Energy Relaxation in Pump-Probe Vibrational Spectroscopy of Hydrogen-Bonded Liquids. *Journal of Chemical Theory and Computation* **13**, 1284–1292 (2017).
  87. Matsuzaki, K. *et al.* Partially Hydrated Electrons at the Air/Water Interface Observed by UV-Excited Time-Resolved Heterodyne-Detected Vibrational Sum Frequency Generation Spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society* **138**, 7551–7557 (2016).
  88. Franceschi, P. *et al.* Dissociative double photoionization of N<sub>2</sub> using synchrotron radiation: Appearance energy of the N<sub>2</sub><sup>+</sup> dication. *Journal of Chemical Physics* **126**, 1–

- 9 (2007).
89. Nicolas, C., Alcaraz, C., Thissen, R., Vervloet, M. & Dutuit, O. Dissociative photoionization of N<sub>2</sub> in the 24-32 eV photon energy range. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* **36**, 2239–2251 (2003).
90. MasaruOgawa. Spectroscopy and Dissociation Energy of Diatomic Molecule. *Journal of the Spectroscopical Society of Japan* **10**, 17–24 (1954).
91. Zhao, G. B., Hu, X., Argyle, M. D. & Radosz, M. N atom radicals and N<sub>2</sub>(A<sup>3</sup>Σ<sup>+</sup>) found to be responsible for nitrogen oxides conversion in non-thermal nitrogen plasma. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **43**, 5077–5088 (2004).

## 第 2 章

### 原子状窒素による相界面反応の機序

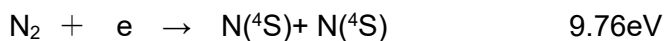
## 第2章

### 2-1. 緒言

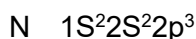
#### 2-1-1. N<sub>2</sub>解離エネルギーと原子状窒素の電子状態

プラズマは高い反応性を有する事から、医療、工業、環境などの幅広い分野でプラズマ処理を用いた研究が行われている<sup>1-5</sup>。特に窒素プラズマは、表面への窒化処理などに用いられている。プラズマ窒化処理のメリットとしては、熱源がそのままプラズマによる熱を利用できることや、ガス流量を自在に操れるので、窒化処理工程を制御できる事や、マスキング処理などによって窒化処理の場所を部分的に選択可能等が挙げられる<sup>3</sup>。工業的な表面処理で用いられることが多いプラズマであるが、特に反応種として起因している活性種は原子状窒素の報告例が多い。原子状窒素は窒素分子が解離した状態であるため、不対電子が3つあることから、反応性が高い事が考えられる。そのため、原子状窒素を定量する事で、反応メカニズムを解明する必要がある。

プラズマ中にある活性化窒素種は、複数存在するが、それぞれに異なる寿命や反応性を有する事が報告されている<sup>6</sup>。また、原子状窒素 N<sub>atom</sub>1 つとっても、その電子状態は複数存在する事から、安定性や反応性が異なる。よく知られているのは原子状窒素の基底状態であり、窒素分子解離の一般的な電子状態である。窒素分子の解離には少なくとも 9.76eV のエネルギーが必要であり<sup>6</sup>、窒素分子は基底状態である N(<sup>4</sup>S)状態 2 つの原子に分かれる。



ここで示す、N(<sup>4</sup>S)とは電子状態を示す項記号であり、基底状態の電子状態は以下の様な電子配置である。



フントの法則より 2p 軌道に電子が3つ同じ向きで入っていることが表されている。項記号の定義より N(<sup>4</sup>S)で示される。

## 第2章

$$^{2S+1}L_J$$

S: スピン角運動量 L: 軌道角運動量 J: 全電子角運動量

スピン角運動量は、 $2S+1$  の決まりから、 $2(1/2+1/2+1/2)+1=4$  となる。2p 軌道に電子が 3 つ同じ向きで入ることから、軌道角運動量  $L$  は、方向性が判断できないので 0 となり、軌道角運動量は「S」で示される。全電子角運動量  $J$  は、省略されることが多いが、正確に求めると  $J=3/2$  となる。このように項記号から電子配置を読み取ることが重要であり、プラズマの研究ではこの項記号が多く出てくるので注意する必要がある。プラズマの放電中には、原子状窒素の他に、励起窒素分子  $N_2^*$ 、窒素分子イオン  $N_2^+$  も同時に生成される。この中には、初めから生成された  $N_2^*$  や  $N_2^+$  の生成経路の他に、解離して生成された原子状窒素同士の再結合や窒素分子と励起窒素分子の反応によって生成された  $N_2^*$  や  $N_2^+$  が少なからず存在する<sup>7</sup>。また、N と窒素分子の三体反応や再結合によっても  $N_2^*$  や  $N_2^+$  が生成される<sup>8</sup>。このように、 $N_2^*$  や  $N_2^+$  の生成経路における原子状窒素の寄与は大きく、放電によって生成される原子状窒素の役割は非常に重要である。中でもエネルギーダイアグラムに示される窒素の解離状態は、 $N(^4S)$  の基底状態と他の電子配置との組み合わせが多く、 $N(^4S)$  を測定すること事は、窒素励起状態を明らかにするために非常に重要である。

### 2-1-2. プラズマ発光スペクトル

プラズマ解析として最も多く使われるのが、プラズマ発光スペクトル解析である<sup>9-12</sup>。放電によって生じる光を検出器で測定する事で、そのプラズマ中に生成される活性種を定性することが出来る。プラズマ発光により得られた発光強度から、定量的な尺度で換算する時に使われる値としては、アインシュタイン  $A$  係数が用いられる。1 秒間にどのくらいの下準位へ遷移が発生するのかの確立である。 $A$  係数は、原子や分子の固有な

## 第2章

値であるからデータベースを用いることで、発光プラズマ解析によって分子の内部エネルギーを定量的に議論することが出来る。しかしながら、気体分子の内部エネルギーの定量的な指標よりも、実際に放電器中で生成される活性種密度に換算した方が、工学的な観点からも活性種の影響をイメージしやすい。そのため、物理化学やプラズマを専門とする研究分野以外では、ただ単に定性の議論として発光スペクトルによる解析を用いることが多い。窒素プラズマの有名な遷移状態は、1st positive system ( $B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+$ )、2nd positive system ( $C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$ )、1st negative system ( $B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$ )などが挙げられ<sup>13,14</sup>、特に 2nd positive system と 1st negative system (図 2-1) は 300nm から 450nm の範囲で最も高い発光強度で確認されるため、一般的な窒素プラズマの発光として用いられる。発光スペクトルからは、定性によって活性種の存在を確認できると、放電場に少なくともその活性種を生成した電子エネルギーがあることが言える。イオンなどの高いエネルギーにある状態を確認できれば、その下の活性種は少なくとも存在する事を考察できる。原子状窒素に関して、発光スペクトルで確認できる波長は 740nm から 750nm の範囲に現れる<sup>15-19</sup>。発光スペクトルによる解析では、検出器や測定する環境に影響する事から、活性種の定量解析には不向きである。

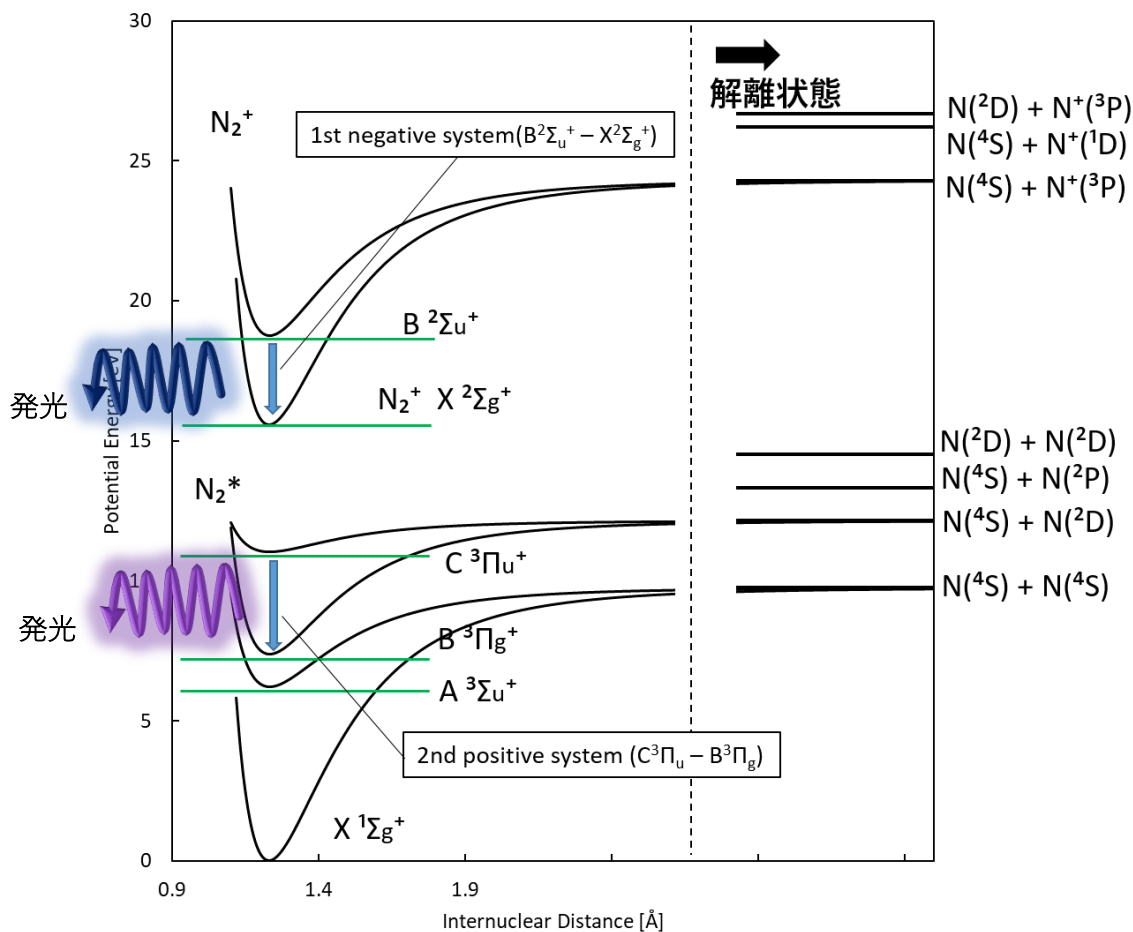


図 2-1 窒素分子のポテンシャルエネルギー

### 2-1-3. 真空紫外光吸収分光法 (VUV 吸収分光法)

プラズマ発光解析では定量解析に不向きである事を述べてきた。そこで分光解析である、真空紫外分光法 Vacuum ultraviolet Absorption Spectroscopy (VUV 吸収分光法)を用いて原子状窒素について定量解析を行った<sup>20</sup>。N<sub>atom</sub>の電子状態は、N(2D)、N(2P)、N(4S)などがあるが、その中で解離した状態で最も多く、基底状態のN(4S)状態について測定した。N(4S)はN(4P)への遷移として、120nm 付近に極大吸収波長を有する事が報告されている(図 2-2)<sup>21,22</sup>。この 120nm 波長である真空紫外光を、放電によって生成されるプラズマガスに照射する事で N(4S)のみが選択的に吸収され、N(4P)状態に励起する。Yang らの研究では、N<sub>atom</sub>の密度は、平均化された信号強度から得られた透過率を使用



して計算している<sup>22</sup>。放電の開始と停止を繰り返すことで、平均化された信号を獲得し、放電発生と停止で得られた透過強度の差から  $N_{\text{atom}}$  密度に換算することが出来る。透過強度は放電器のガス出口近くに設置した検出器によって得ることが出来、放電器の外部電極の位置を変化する事で、 $N(^4S)$ の安定状態が測定できる。この真空紫外分光法により、栗原らは、シリコンの窒化減少における活性種の寄与を定量的な解析で報告している<sup>23</sup>。ガス圧力に依存して、 $N_{\text{atom}}$ は増加傾向を示したが、シリコン基板上の窒素原子密度が減少したことから、 $N_{\text{atom}}$ の関与が少ないと考察している。このように、放電の条件を変更した時の、 $N_{\text{atom}}$ 密度に対して、同様な条件下でサンプルに対して反応を行うことで、サンプルに対しての活性種の寄与について定量的に解析できる。

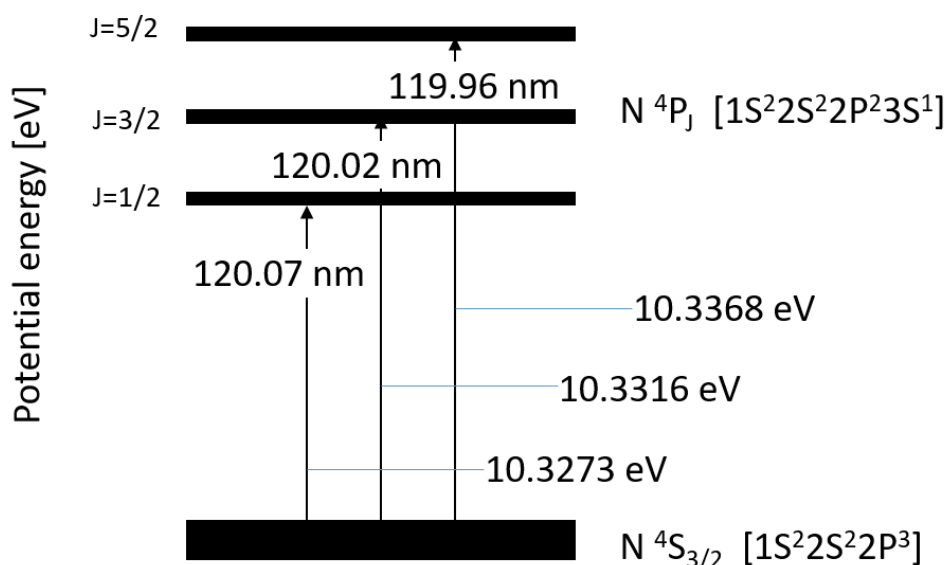


図 2-2  $N(^4S)$ の励起過程<sup>22</sup>

#### 2-1-4. 誘電体バリア放電 (DBD)

大気圧非平衡プラズマの生成として、誘電体バリア放電 Dielectric Barrier Discharge (DBD)を用いた研究例は多く報告されているが、最初に放電形態を記述する。放電の種

## 第2章

類には、火花放電、グロー放電、コロナ放電、アーク放電などの種類がある。誘電体バリア放電の放電形態は、アーク放電に移行する前のグロー放電の状態である<sup>24</sup>。電極間に電圧が印加されるとまず初めにきわめて微弱な電流が流れる。この段階では、光を発していない電子の動きであるので暗流と呼ばれる。その後、タウンゼント放電の段階に移行し、グロー放電の段階を得て、最終的にはアーク放電に移行する。アーク放電は、大電流が流れている状態であり、高温の状態である。この段階になると、熱励起によって電極から電子が放出され、この電子が放電を維持するための電子源となる。それまでのグロー放電までの段階は、放電を維持するために、気体分子に衝突して発生する電子と、衝突によって生成されたイオンが陰極に衝突して放出される電子の作用によって放電が形成されている。

誘電体バリア放電は、電極の間に誘電体を挟むことで構成される放電器の構造である。この電極構造に電圧を交流で印加する事で、放電を形成する事が出来る。誘電体を挟むことで、誘電体上に電荷をもったイオンが蓄積されることで、半周期のうちに一度放電形成が起こらない期間が生じる<sup>25,26</sup>。交流における1周期の放電過程を図2-3に示す。放電過程は①から④の状態を繰り返す。まず初めに、電圧が印加されると、電子は金属電極の方向に流れ、気体と衝突する。その時に生成された正イオンは誘電体の方に向かい、やがて誘電体上でイオンが蓄積される。①は印加する電圧が最大になるまで放電を形成する機関である。やがて誘電体上にイオンが蓄積されることで逆電界が生じ放電は形成されなくなる。②の期間は、誘電体上に蓄積されたイオンに、放電によって生じた電子が衝突し気相中に中性の分子となって放出される。また、新たに衝突によって生成されたイオンは金属側に移動する。この時、電子は誘電体側に流れているので、イオンはただちに電子を供給されて気相中に中性分子が放出される。③の領域になると、誘電体上で蓄積していたイオンがすべて取り除かれ、逆に電子が誘電体上に蓄積する。④の期間は、誘電体上に蓄積された電子に、衝突によって生成されたイオンが供給され、気

## 第2章

相中に中性分子が放出される。一方電子は、金属側に供給され、①の期間へと移行する。

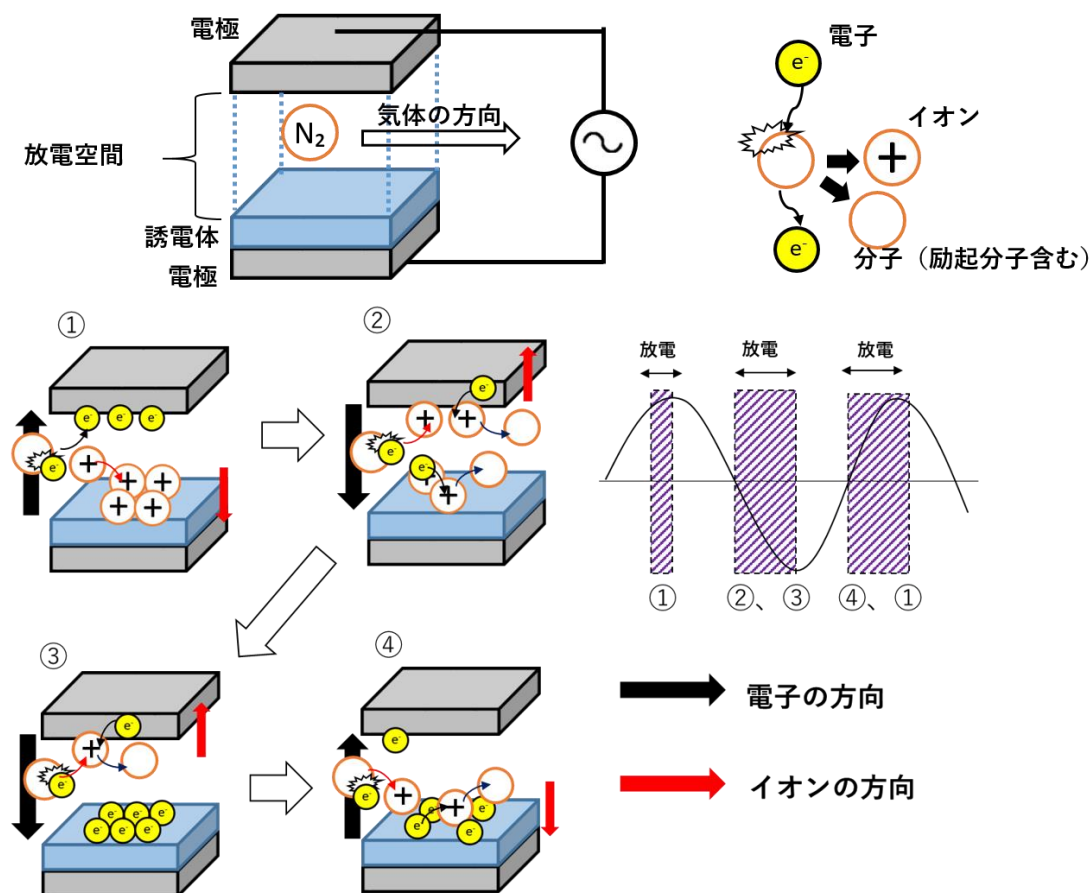


図 2-3 誘電体バリア放電における放電機構

このことにより、アーク放電に移行せず、グロー放電を持続的に形成する特徴を持った放電形態である。金属電極同士でグロー放電を維持しようとする、と、気体の圧力を下げる必要があるが、誘電体バリア放電の場合、気体の圧力を下げる必要がなく大気圧で放電を形成できるといった利点もある。気体の温度と電子の温度に差が生じており、アーク放電での気体温度と電子温度が熱平衡状態に対して、気体温度と電子温度が非平衡状態である。このことから誘電体バリア放電は非平衡プラズマを生成する。非平衡プラズ

## 第 2 章

マは、電子を選択的に加速させ、気体分子に衝突する事で化学反応に有効な活性種を生成することが出来る<sup>24</sup>。そのため、熱プラズマは原子が多く生成されるのに対して、非平衡プラズマは原子、ラジカル、イオンを生成する事が出来る。誘電体バリア放電によって、活性種が多く生成されることから、それぞれの活性種の寄与を解析し、相界面反応における反応機構を解明していく必要がある。

### 2-1-5. 本章の目的

本章の目的は、原子状窒素  $N(^4S)$  を VUV 吸収分光法によって測定し、原子状窒素の定量解析と相界面反応で生成される窒素化合物の関係から反応機序の解明である。前述のように、窒素分子は放電によって、基底状態の  $N(^4S)$  に解離する。 $N(^4S)$  は反応性のある活性種でありながら、大気圧下では寿命の短い活性種であるため、その存在が反応にどこまで影響するのか明確でなかった。本研究では、 $N(^4S)$  安定性について、放電器の出口と放電場の距離を変化する事で、距離と  $N(^4S)$  密度の関係について議論する。さらに、同様な条件下で相界面反応を行うことで、窒素化合物の関係から原子状窒素の寄与を考察した。

## 2-2. 実験操作

### 2-2-1. 誘電体バリア放電電極の構成

放電器の構成を図 2-4 に示す。放電器は、内部電極にステンレス棒(SUS304)  $\Phi 3.2$  mm を使用した。誘電体として石英管を用いており、誘電体と内部電極のギャップ長  $d = 0.65$  mm である。外部電極に Au 電極を石英管に巻き付けるような形で構成した。この外部電極の幅が放電形成領域になり、本研究では一律に 4 cm とした。放電器に高純度窒素ガス ( $>99.99995\%$ ) を  $3\text{ L/min}$  で流入した。ファンクションジェネレータ (エヌエフ回路設計ブロック、DF1906) で入力した信号を電源増幅器 (エヌエフ回路設計ブロック、HSA4014) へ入力し、電源増幅器と放電器の間にトランスを介することで、電圧を増幅した。ファンクションジェネレータの入力条件として、 $6\text{ V}_{\text{p-p}}$ 、 $20\text{ kHz}$ 、正弦波に設定し、交流で放電器に印加した。以降、この放電条件を基本条件として実験を行った。

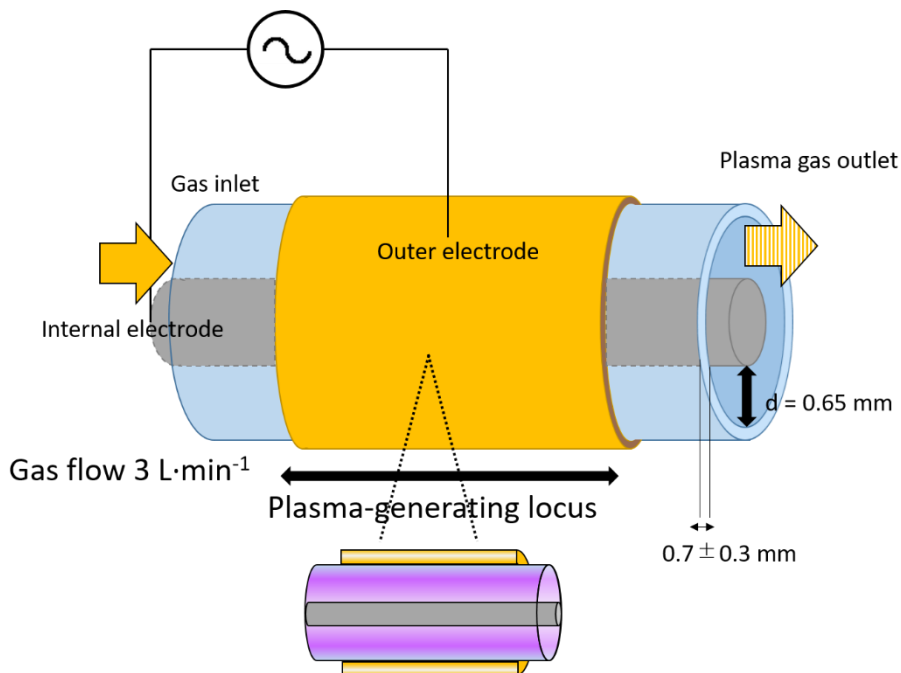


図 2-4 誘電体バリア放電電極の基本構成

出典 : Tatsuya Sakakura, *et al*, *ChemPhysChem*, **20**, 1467-1474 (2019) (転載承認済み)

Tatsuya Sakakura, *et al*, *Green Chem*, **20**, 627-633 (2018), Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry

### 2-2-2. 原子状窒素 N(<sup>4</sup>S)の測定

VUV 吸収分光測定と放電器を組み合わせた実験装置を図 2-5 に示す。放電器は、自作した DBD 放電器を利用している。放電器のガス出口部分を測定チャンバーに取り付け、プラズマガスが流入できる状態である。原子状窒素の励起波長は 120 nm 付近に有する事から、120 nm の波長の単色光を、極紫外 (VUV) 分光光源 (分光計器、KV-201A) を使用してフッ化マグネシウム (MgF<sub>2</sub>) 窓を備えた 30 W 重水素ランプ (浜松ホトニクス、L7293) の出力から抽出した。また出力する光は、ライトチョッパー (Scitec Instruments、360C) によって 160 Hz に変調した。分光器内は、高純度窒素ガス (>99.99995 %) で充填する事で、酸素などを排除している。この分光器の光出力口を測定チャンバーに取り付け、放電器から流入したガスに対して、垂直に光が照射されるように設定してある。透過光は、測定チャンバーを介した反対側で高電子倍增管 (浜松ホトニクス、R10454) によって検出された。

DBD に 3 L/min で高純度窒素ガス (>99.99995 %) を流入した。放電条件は、6V<sub>p-p</sub>, 20 kHz で印加した。検出器に及ぼす放電の影響を考慮し、検出器と放電領域が最も近接できる距離は 40 mm である。検出器と外部電極の距離を変化させ、40、50、60、70、80 mm の 5 段階で測定した。1 回の測定は、放電開始と停止のサイクルを 60 秒間隔で 5 回ずつ繰り返して行われた。この際、最初の 2 サイクルは信号が安定しないため、後半の 3 サイクルの放電開始と停止で得た透過強度を平均化して値を得た。このサイクルを 5 回繰り返し、平均化して値を得た。

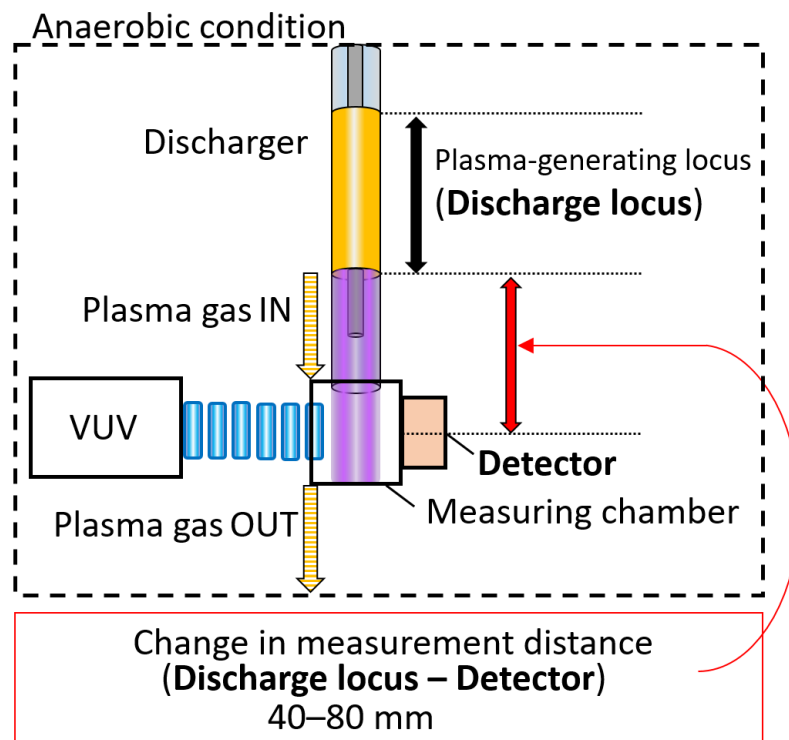


図 2-5 窒素の放電により生じさせた原子状窒素の VUV 吸収分光法による定量の実験系  
出典：Tatsuya Sakakura, *et al*, *ChemPhysChem*, **20**, 1467-1474 (2019)（転載承認済み）

### 2-2-3. 原子状窒素による相界面反応への寄与の確認方法

図 2-5 の測定条件と同様な条件で、相界面反応を行った。直径 9 cm のシャーレに超純水 ( $\geq 18 \text{ M}\Omega\text{cm}$ ) を 10 ml 入れ、水面の 1 cm 上に放電器のガス出口が来るように設置した。VUV 吸収分光法と同様に、外部電極を水面からの距離を変化させ、40、50、60、70、80 mm の 5 段階で測定した。反応系は全てグローブボックス内で行われており、グローブボックス内には常に窒素ガス発生装置（コフロック、M4NT-0.8-6S）で生成した窒素ガスを常に流入し続け、グローブボックス内の酸素濃度を 50~100 ppm の間に保ち続けた。反応によって生成された窒素化合物はイオンロマトグラフィーによって検出した。 $\text{NH}_4^+$ は、陽イオン分析カラム（島津製作所、Shim-pack IC-C4）を用いてノンサプレッサイオンクロマトグラム（島津製作所、HIC-NS）で測定した。 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ は、

## 第2章

陰イオン分析カラム（島津製作所、Shim-pack IC-SA3）を用いてサプレッションクロマトグラフ（島津製作所、HIC-SP）で測定した。

グローブボックス内では、水相への紫外光照射の影響を測定するため、紫外光 185nm、254 nm（三共電気、オゾンランプ 6 W）を照射できるようになっている。

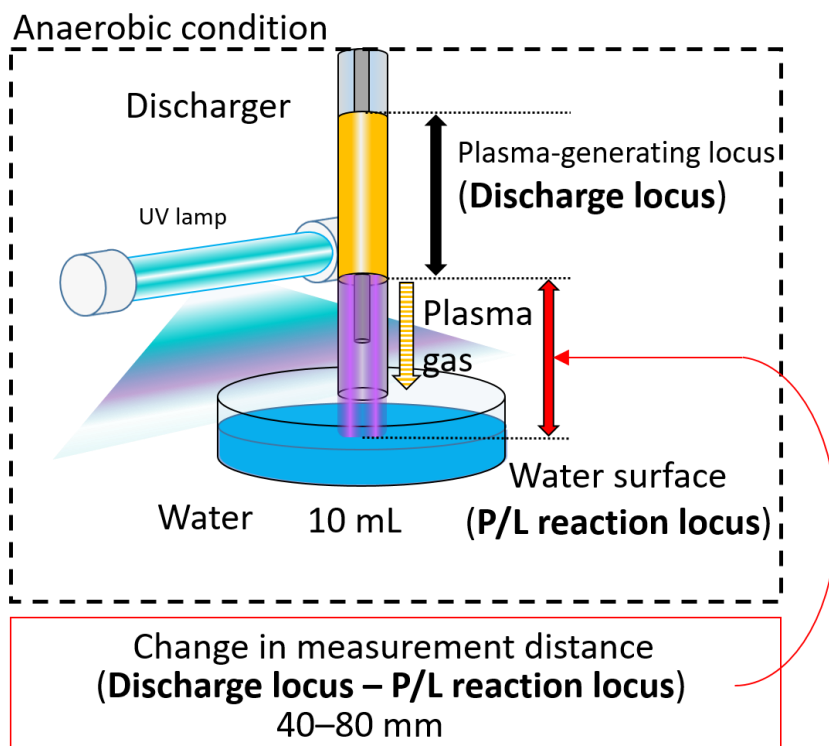


図 2-6 原子状窒素の実験系と同様に放電場—反応場の距離を変化させた相界面反応の実験系  
出典：Tatsuya Sakakura, *et al*, *ChemPhysChem*, **20**, 1467-1474 (2019)（転載承認済み）

### 2-2-4. プラズマ発光測定による窒素プラズマの定性

窒素プラズマの定性として発光測定を行った。暗室内に放電器をセットし、ガス出口の先に三方コックを取り付け、ガス出口の反対側に光ファイバを設置した。光ファイバによって導入された光を分光光度計（島津製作所、UV-2600）で測定した。



## 2-3. 結果と考察

### 2-3-1. 原子状窒素 $N(^4S)$ 密度

プラズマの透過率を測定するために、放電の開始と停止を 60 秒間隔で測定した。放電の開始と停止は 5 回ずつ行われている。その結果を図 2-7 に示した。プラズマが生成されている状態とプラズマが生成しない状態で明らかな差を得ている。プラズマを発生させたときに、透過率の減少を確認した。また放電を停止する事で、透過率が元の値に戻るような傾向を得た。このことから、プラズマ中に生成した  $N(^4S)$  が 120 nm の光を吸収したことが考えられる。放電領域と検出器の距離を増加させることによる、透過強度の関係を見てみると、40 mm に比べて 80 mm ではプラズマ ON、OFF の差がなくなる傾向であった。

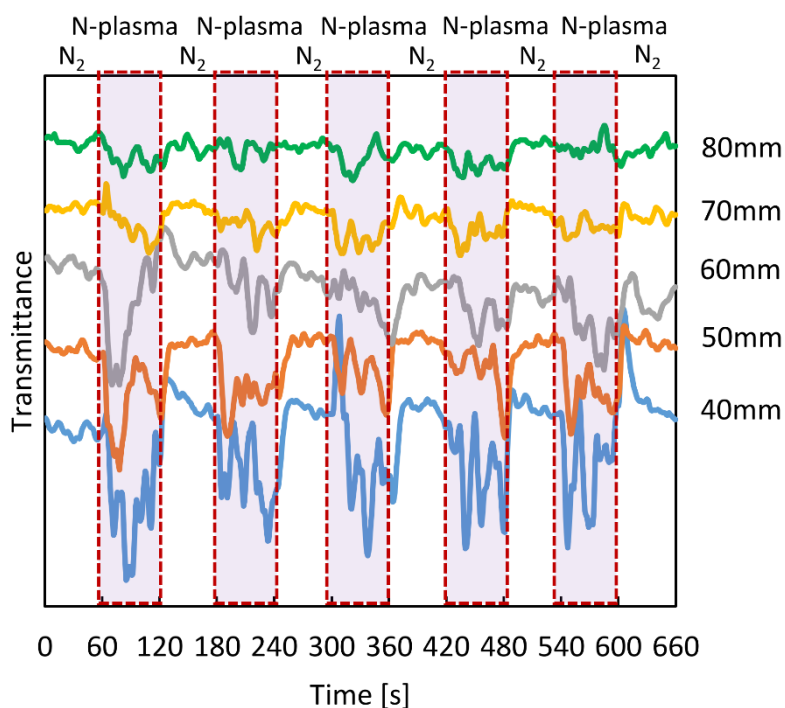


図 2-7 放電開始と停止を繰り返した時の透過率

出典：Tatsuya Sakakura, *et al*, *ChemPhysChem*, **20**, 1467-1474 (2019) (転載承認済み)

## 第2章

これらの結果を元に、 $\text{N}(^4\text{S})$ の密度を求めた。プラズマの透過率は以下の式で表される。

$$A = 1 - \frac{I_{ON}}{I_{OFF}}$$

$I_{ON}$ はプラズマが生成した状態、 $I_{OFF}$ はプラズマを生成していない状態である。ここで得た透過率の結果から、原子状窒素の吸光係数と吸収長、測定装置分解能の値などを文献値から参考し、 $\text{N}(^4\text{S})$ の密度を算出した<sup>22</sup>。相界面反応で得られる窒素化合物との関係を考察するために、 $\text{N}(^4\text{S})$ の密度の値を単位時間あたりに生成するモル量で示した。

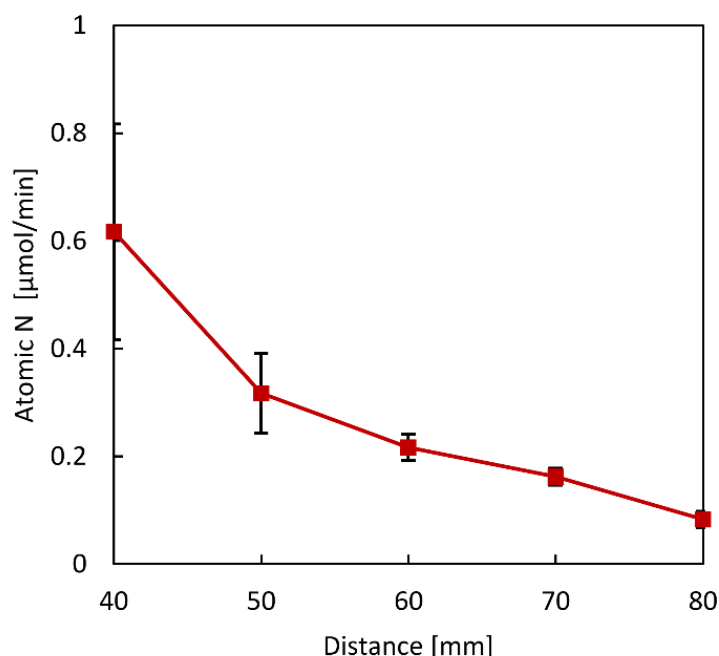


図 2-8 放電場—検出器の距離変化による  $\text{N}(^4\text{S})$ の単位時間あたりのモル量

出典：Tatsuya Sakakura, *et al*, *ChemPhysChem*, **20**, 1467-1474 (2019) (転載承認済み)

放電領域と検出器の距離が長くなるにつれて  $\text{N}(^4\text{S})$ 量が減少した。 $\text{N}(^4\text{S})$ 量は、最も多く生成された 40 mm に対して、50 mm では、約半分の量に減少し、そのあとは 80 mm まで緩やかに減少する指数関数的な減少傾向であった。これらの傾向から、 $\text{N}(^4\text{S})$ の安定性は低く、80 mm までの間に多くの  $\text{N}(^4\text{S})$ は再結合していると考えられる。 $\text{N}(^4\text{S})$ 密度は距離が延びると減少傾向にあることから、相界面反応を行った際に、水面まで到達

しない可能性があることを示唆した。距離と  $N(^4S)$  の関係は、放電場に対して検出器が近ければ近いほど、 $N(^4S)$  密度は多く検出できる。しかしながら、40 mm より近いと放電熱などの影響から透過率の測定値が不安定になりやすく、測定条件の都合上困難であった。放電領域近傍の  $N(^4S)$  密度の測定は今後の課題である。

### 2-3-2. 原子状窒素 $N(^4S)$ の励起温度

これまでの測定は、放電によって生成された  $N(^4S)$  の吸収過程から密度を算出してきた。この項目では、 $N(^4S)$  の励起からの脱励起過程について発光スペクトルから考察した。放電によって生成された  $N(^4S)$  は、放電内で光子密度が高まった状態で 2 光子励起を生じる<sup>16,27</sup>。2 光子励起は、分子や原子がほぼ同時に光子を吸収した状態で起きる現象である<sup>28</sup>。よって、 $N(^4S)$  は 2 光子励起によって 2p 軌道の電子が 3p 軌道に励起され、その状態を図 2-9 に示した。

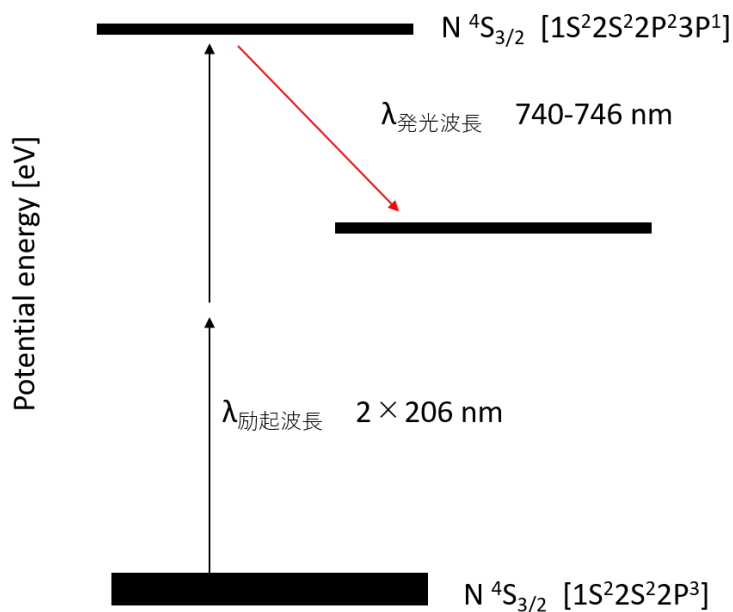
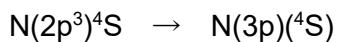


図 2-9  $N(^4S)$  の 2 光子励起過程<sup>27</sup>

## 第2章

$N(2p^3)(^4S)$ は  $N(3p)(^4S)$ へ励起した後、 $N(3s)(^4P_J)$ へと脱励起し光を生じる。図 2-2 で示したように、 $N(3s)(^4P_J)$ は 120 nm 付近に 3 つの励起状態があった。そのため、発光プラズマでは、 $N(3p)(^4S)$ から  $N(3s)(^4P_J)$ への脱励起過程として、740 nm～750 nm の範囲に 3 つの遷移線が観察される。これより、プラズマ発光スペクトルにより得られた結果をボルツマンプロット法によって励起の電子温度を算出した。ボルツマンプロットには以下の式を用いた。

$$\ln \frac{I(\lambda)}{A_{ij}g_i} = -\left(\frac{1}{kT}\right)E_i + C$$

$A_{ij}$  : 遷移における遷移確立  $I$  : スペクトル線相対強度  $E_i$  : 準位  $i$  のエネルギー

$k$  : ボルツマン定数  $T$  : 電子温度

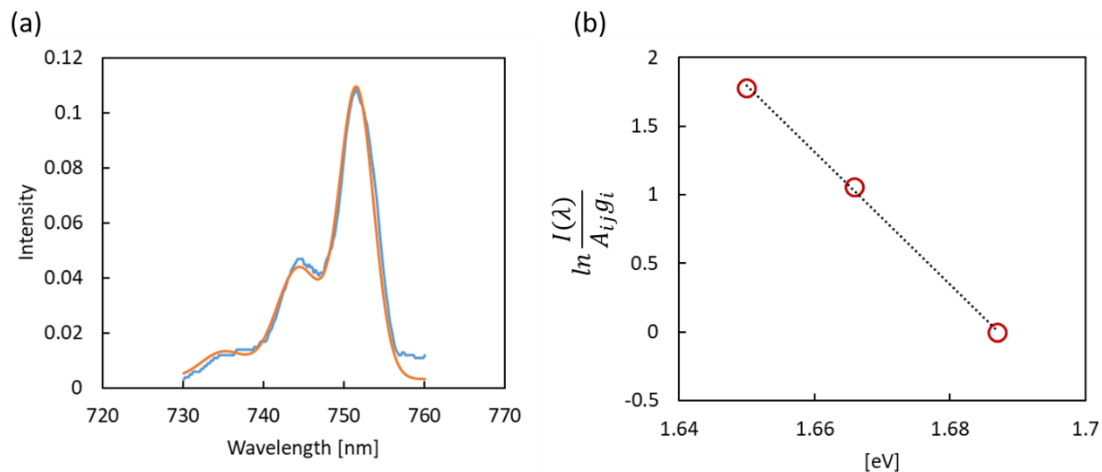


図 2-10 (a)原子状窒素由来の発光スペクトル (b)ボルツマンプロットによる電子温度の算出

ボルツマンプロットにより得られた近似曲線から、傾きを算出した。この傾きは温度の逆数である。その結果、励起の電子温度は **0.04 eV** であった。発光スペクトルによる電子温度の算出は、まだまだ改善余地が多くある。実際には、放電全体の電子温度を算出する必要があり、ここで得られた励起に関わる電子温度の比較が議論できない。 $N(^4S)$ の励起による密度計算と、 $N(^4S)$ の 2 光子励起の発光スペクトルより得られる電子温度

の関係は、放電形態等が変化した時に役に立つかもしれないので、今後の課題である。

### 2-3-3. 原子状窒素 $N(^4S)$ 密度と窒素化合物の関係

$N(^4S)$  密度の計測結果と同様な条件で、相界面反応を行い、窒素化合物を測定した。その関係を図 2-11 に示した。P/L 反応における水相中での窒素化合物の生成は、 $NH_4^+$ 、 $NO_2^-$ 、 $NO_3^-$ を確認した。この 3 つの合計量を水相中に生成された窒素化合物とし、 $N(^4S)$  量と比較した。

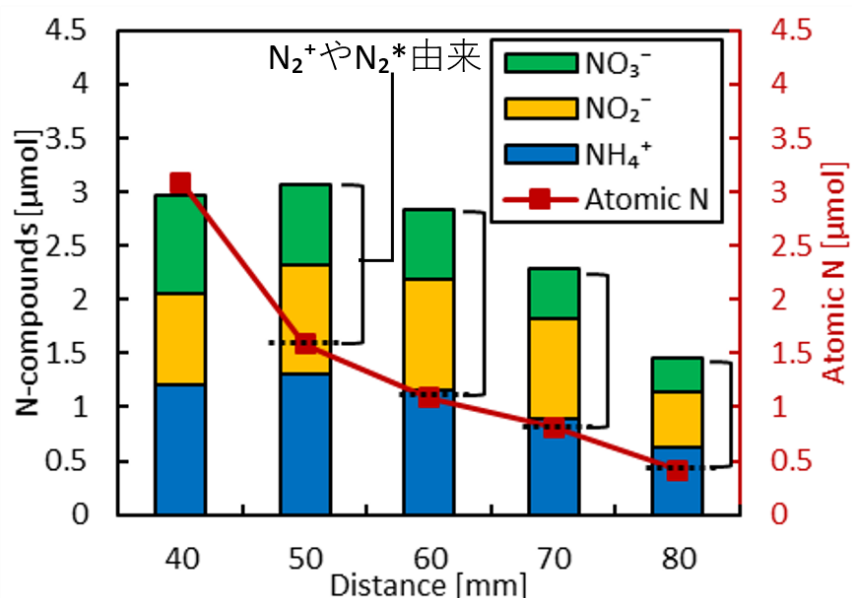


図 2-11 放電場から検出器までの距離、および放電場から相界面反応場（水相表面）までの距離と、検出される  $N(^4S)$  密度および生成される窒素化合物量の関係(図中) は、原子状窒素量と窒素化合物量のモル量差)

出典：Tatsuya Sakakura, *et al*, *ChemPhysChem*, **20**, 1467-1474 (2019) (転載承認済み)

$N(^4S)$  量は、図 2-8 より求めた値を直接利用して比較を行った。反応時間は 5 分で行われ、その時間で生成する  $N(^4S)$  量との比較結果になる。放電場と水面の距離の関係性は、 $N(^4S)$  量の結果と同様に減少傾向であった。 $N(^4S)$  量と比較すると、40 mm の窒素化合物と同じような結果を得た。この結果から、ほぼ全ての  $N(^4S)$  が水と反応したことを示唆した。最も興味深い傾向として、50 mm 以降の結果が挙げられる。50 mm 以降では、

## 第2章

$N(^4S)$ 量の値よりも、窒素化合物量が多くなっている。この結果は、 $N(^4S)$ 以外の活性化窒素種、例えば今回計測していない原子状窒素や励起窒素分子  $N_2^*$  や窒素分子イオン  $N_2^+$  による影響を十分に示唆した。DBD 形式の放電によって生成される窒素活性種には、図 2-12 に示すように、 $N_2^*$  や  $N_2^+$  をプラズマ発光スペクトルにより確認した。

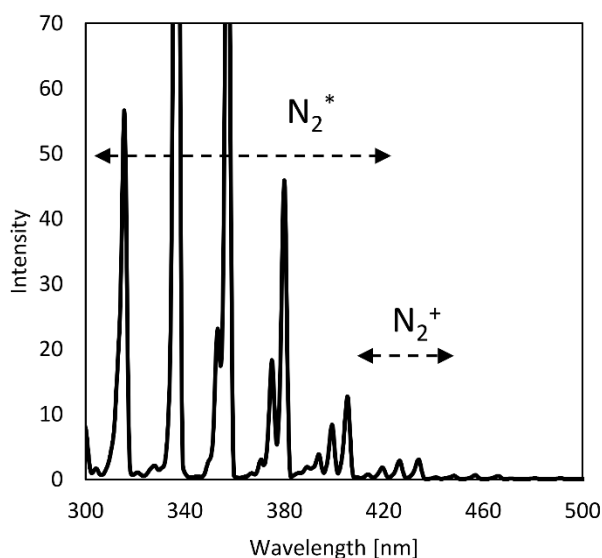


図 2-12 窒素プラズマの発光スペクトル

出典：Tatsuya Sakakura, *et al*, *ChemPhysChem*, **20**, 1467-1474 (2019) (転載承認済み)

水分子と反応する活性化窒素種が原子状窒素以外である結果は、相界面反応の反応メカニズムの解明においてとても重要である。しかしながら、活性化窒素種を 1 つずつ分別し、それぞれについて水分子との寄与を考察するのには、時間と労力を費やし、大変である。本章では、 $N(^4S)$ についての反応機構を考察した。以降、原子状窒素  $N_{atom}$  の表記については、基底状態の原子状窒素  $N(^4S)$  の事を意味する。

$N_{atom}$  と窒素化合物の関係について、さらに興味深い点は、 $NH_4^+$ 、 $NO_2^-$ 、 $NO_3^-$  のそれぞれの割合である。距離が近い領域では、生成物の割合が同じ割合の測定結果を得られた。酸化経路 ( $NO_2^-$  と  $NO_3^-$ ) と還元経路 ( $NH_4^+$  生成) に分けると、概ね 6 : 4 となる割合となることが明らかとなった。酸化経路では、 $NO_3^-$  より  $NO_2^-$  の方が比較的多く検出

## 第2章

され、距離が増加するとその傾向は顕著に表れた。一方で、酸化経路と還元経路の割合は、距離に依存せず6:4のままであり、 $\text{NO}_2^-$ と $\text{NO}_3^-$ の平衡関係による可能性が示唆された。この酸化経路については、グローブボックス内の実験とは言え、わずかに存在する酸素による影響も考えられた。混在する酸素の影響があることは明らかであるが、ここで着目している $\text{N}_{\text{atom}}$ は、水分子から水素引き抜き反応だけでなく、酸素とも反応すると考えられる。

### 2-3-4. 紫外光照射効果

紫外光を照射することで、水分子は解離する<sup>29,30</sup>。



このように、外部エネルギーを与えることで、水相自体を活性化させ、反応系を変化させることが可能である。このセクションでは、 $\text{N}_{\text{atom}}$ の観点から、水相への紫外光照射効果を観察した。なお、紫外光照射に影響について、3章、4章で別途詳しく述べる。水相中に $\text{H}\cdot$ や $\text{HO}\cdot$ が生成されると、水自身が活性化された状態であるので、活性化窒素種の違いによって変化が生じると考えた。特に、図2-11の結果より、 $\text{N}_2^*$ や $\text{N}_2^+$ の寄与が観察された事により、 $\text{N}_2^*$ や $\text{N}_2^+$ などの水分子と反応しにくい活性種に効果を示すのではないかと考えた。また、気相への紫外光照射のエネルギー(6.7 eV)によって、活性種の光励起の可能性も考えられる。これらの考察を元に、紫外光照射を行い反応への影響を実験した。

図2-13には、これまで行ってきた、放電場と水面までの距離における実験下で、紫外光照射による生成物量の変化の結果を得た。Totalは窒素化合物の合計量を、Total(UV)は反応に紫外光を照射した結果である。図2-13(a)の結果より、 $\text{N}_2^*$ や $\text{N}_2^+$ 由来の窒素化合物が示唆され始めた50 mm以降の距離において、紫外光による効果が顕著に表れた。一方で、40 mmの条件では変化が見られなかった。

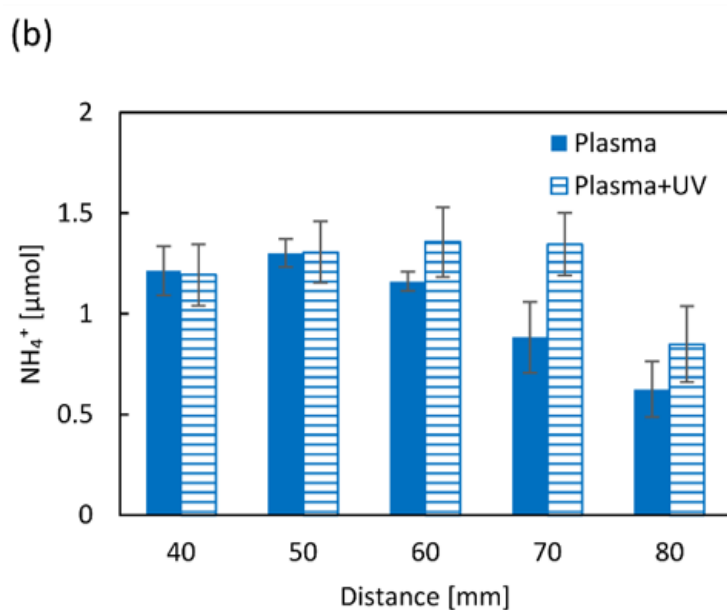
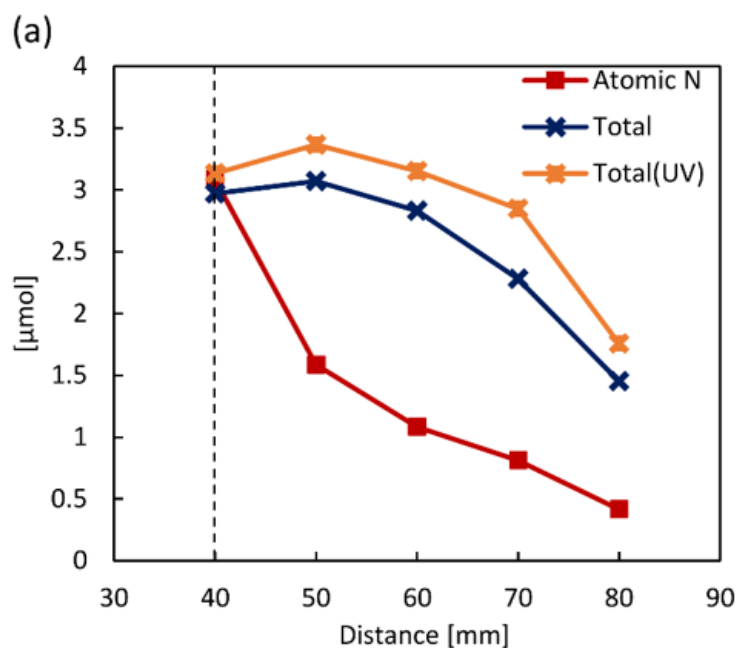


図 2-13(a)：放電場—反応場の距離を変化した時の紫外光照射効果（窒素化合物）

(b)：(a)におけるアンモニア生成量

出典：Tatsuya Sakakura, *et al*, *ChemPhysChem*, **20**, 1467-1474 (2019)（転載承認済み）

生成物ごとにわけて反応を考察していくと、 $\text{NH}_4^+$ は、プラズマ／水相の反応では距離に依存して減少傾向であったが、紫外光照射によってその減少傾向を抑制する効果が示唆



## 第2章

された。紫外光の効果は、40～50 mmまでに効果が見られないが、60～80 mmにおいてプラズマのみの反応と紫外光照射条件の結果に明らかに差が出た。距離が近い条件で紫外光による影響がない理由として、 $N_{\text{atom}}$ が豊富に存在し、 $N_{\text{atom}}$ の活性の高さから水分子から直接に、水素(H)を引き抜くことができると考えた。一方で、 $N_{\text{atom}}$ が減少していく領域に紫外光による影響が表れた。このことから、 $N_{\text{atom}}$ の他に、 $N_{\text{atom}}$ の再結合課程や放電によって生成された $N_2^*$ や $N_2^+$ に紫外光の照射効果があるのでないかと考えた。 $N_2^*$ や $N_2^+$ は、 $N_{\text{atom}}$ に比べて、水分子から直接Hを引き抜く反応性が低く、直接水分子と反応するよりも、紫外光によって生成された $H\cdot$ や $HO\cdot$ と反応した経路が生じたのではないかと考えた。以上まとめると、

- $N_{\text{atom}}$ は、直接水分子からHを引き抜くことで、 $NH_4^+$ を生成した。
- $N_{\text{atom}}$ の反応経路では紫外光効果がない。
- $N_2^*$ や $N_2^+$ の反応経路に紫外光効果がある。

紫外光照射の効果は、プラズマ気相についても、影響を示し励起種がさらに異なる活性種へと変貌したことも考えられる。気相へ紫外光効果は今後の課題である。紫外光照射下での $N_2^*$ や $N_2^+$ からのアンモニア生成経路の解明は、長距離移動による活性種の減少を抑制する事が可能であり、反応場の拡大に繋ぎ得る結果となった。

$N_{\text{atom}}$ が豊富に存在する条件 (40 mm～50 mm) では、水相中への紫外光照射によって生じる水分子活性種 ( $H\cdot$ や $HO\cdot$ ) の有無に関係なく  $NH_4^+$  生成に関係しなかった。一方で、硝酸態への反応経路に、紫外光の効果が明らかとなった (図2-13(c)、(d))。

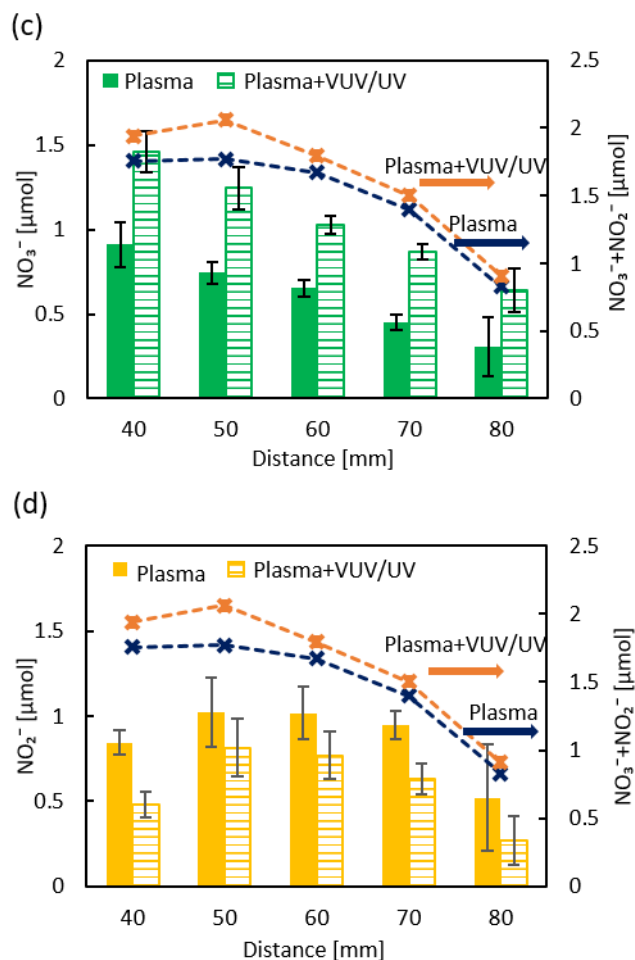


図 2-13 放電場—反応場の距離を変化した時の紫外光照射効果

(c) : 硝酸生成量 (d) : 亜硝酸生成量

出典 : Tatsuya Sakakura, *et al*, *ChemPhysChem*, **20**, 1467-1474 (2019) (転載承認済み)

これまで、 $\text{N}_{\text{atom}}$ が水分子のHと反応するとアンモニア生成への反応経路をとる事を述べてきた。この時、 $\text{N}_{\text{atom}}$ が水のHを1つ引き抜くと同時に $\text{HO}\cdot$ が残る。活性化窒素種が残った $\text{HO}\cdot$ と反応したことによって、硝酸態が生成されたと考えた。紫外光照射の硝酸態生成への影響は、照射無しでのH引き抜き反応をきっかけとした進行に対して、照射有りではすでに $\text{H}\cdot$ や $\text{OH}\cdot$ が水相に存在する違いがある。 $\text{NO}_2^-$ と $\text{NO}_3^-$ の合計量を点線で示した結果を見ると、紫外光によって距離が近い条件ではわずかに増加し、それ以降は変化が見られなかった。 $\text{NH}_4^+$ は、紫外光効果により結果として増加傾向であったが、硝酸態

## 第2章

も生成は紫外光を照射しても生成量に差がないことが示された。このことから、硝酸態の生成は、反応系に存在する酸素源に依存し、活性化窒素種の種々の違いによる反応速度の影響がないことを示唆した。硝酸態の合計量に差がない結果は、紫外光を照射により、 $\text{NO}_2^-$ よりと $\text{NO}_3^-$ が選択的になった事を示した。 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ への紫外光による影響は複数報告されており、 $\text{NO}_2^-$ は、紫外光によって生じる $\text{HO}\cdot$ の存在によって $\text{NO}_3^-$ へ酸化された<sup>31</sup>反応が有力であると考えた。

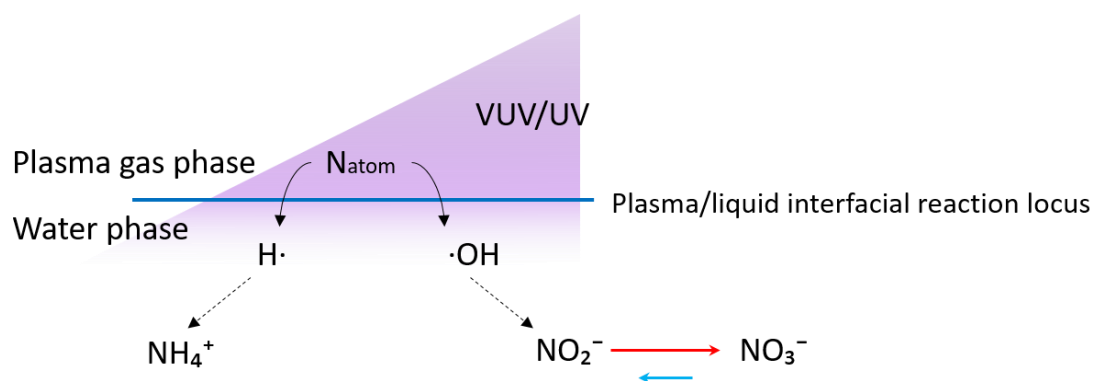


図 2-14  $\text{HO}\cdot$ の存在下における硝酸、亜硝酸の溶存平衡

出典：Tatsuya Sakakura, *et al*, *ChemPhysChem*, **20**, 1467-1474 (2019) (転載承認済み)

他の紫外光照射効果として、放電場と反応場の距離が長くなると、 $\text{NH}_4^+$ 量が増加した一方で、硝酸態の生成量の変化がなかったことから、窒素化合物の中でアンモニア生成の選択性が増加した。これは、亜硝酸が還元されてアンモニアを生成したことや、水相中で既に生成されたイオンの存在が還元反応に有利な水相を形成したことが考えられる。

図2-15は、 $\text{N}_{\text{atom}}$ が多い状態（距離40 mm）における紫外光照射効果を示した。 $\text{N}_{\text{atom}}$ 量を印加電圧の観点から増加させることを目的とし、放電場に印加された2次電圧の実測値を、これまでの5 kVに対して4.5 kV、5.2 kVと比較した。 $\text{N}_{\text{atom}}$ の結果は、印加電圧を上昇することで増加した。窒素化合物の生成量は、 $\text{N}_{\text{atom}}$ 量と同じような値あるいは、下

回る結果を得た。これらの結果より、 $N_{\text{atom}}$ が豊富な条件下では、ほぼ全ての $N_{\text{atom}}$ が水と反応することは明らかとなった。しかしながら、 $N_{\text{atom}}$ が豊富な条件に紫外光照射による大きな生成量の差が見られなかった。このことから、紫外光による影響は、 $N_2^+$ や $N_2^+$ 由来の反応に効果があること示した。

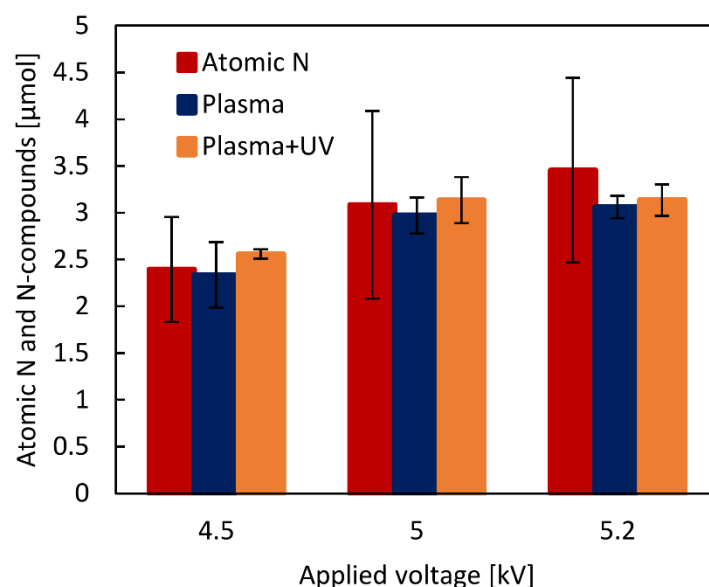


図 2-15 異なる印加電圧により生成した原子状窒素量、相界面反応で生成された窒素化合物量、紫外光照射下の窒素化合物量

出典：Tatsuya Sakakura, *et al*, *ChemPhysChem*, **20**, 1467-1474 (2019) (転載承認済み)

## 2-4. 結言

相界面反応場で起こりえる反応機構の解明を、 $N_{\text{atom}}$ の定量解析より検討した。原子状窒素の中でも、基底状態である $N(^4S)$ に着目し、 $N(^4S)$ の定量を行った。結果より、相界面反応で水中に生成される窒素化合物は、 $N_{\text{atom}}$ の他に $N_2^*$ や $N_2^+$ 由来の窒素化合物の生成が示唆された。 $N_2^*$ や $N_2^+$ 由来の窒素化合物の生成経路は、反応場への紫外光照射によって窒素化合物の量が増加した。これは、紫外光照射によって、水が解離したことで、 $N_2^*$ や $N_2^+$ が水とスムーズに反応が進行できたことを示す。一方で、 $N_{\text{atom}}$ は紫外光の照射の影響を示さなかったことから、それ単体での水との反応性を示唆した。距離や時間が長くなると、放電によって形成される活性化窒素種は次第に反応性のない安定な窒素分子へと再結合してしまう。 $N_{\text{atom}}$ によるアンモニア生成の反応経路と同時に、 $N_2^*$ や $N_2^+$ によるアンモニア生成経路の解明は、全ての活性化窒素種が水と反応し得ることを示唆した。このことは、アンモニア生成の反応量の向上や少ない投入エネルギーでの活性化窒素種生成によってアンモニア生成プロセスのエネルギー収率の向上が期待できる。 $N_2^*$ や $N_2^+$ の水への寄与、定量的な解析による $N_{\text{atom}}$ の反応経路を解明した。

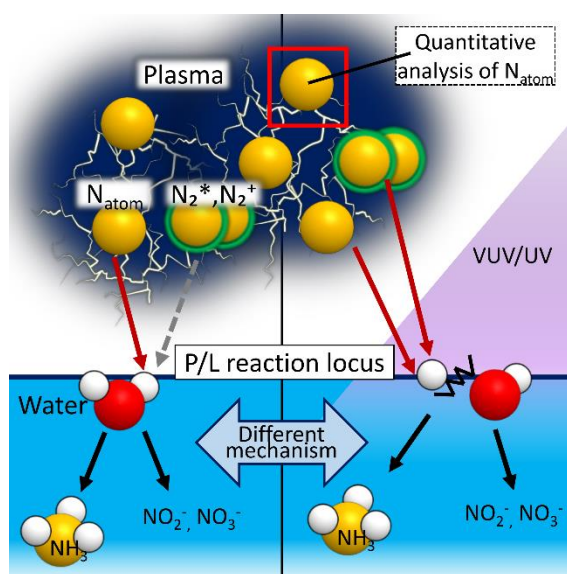


図 2-16 窒素活性種 ( $N_{\text{atom}}$ 、 $N_2^*$ 、 $N_2^+$ ) と水分子の相界面反応によるモデル図

出典：Tatsuya Sakakura, *et al*, *ChemPhysChem*, **20**, 1467-1474 (2019) (転載承認済み)

参考文献

1. Machala, Z. *et al.* Formation of ROS and RNS in water electro-sprayed through transient spark discharge in air and their bactericidal effects. *Plasma Processes and Polymers* **10**, 649–659 (2013).
2. Kuo, S. Y. *et al.* Catalyst-free GaN nanorods grown by metalorganic molecular beam epitaxy. *2005 5th IEEE Conference on Nanotechnology* **2**, 769–772 (2005).
3. Nishimoto, A. Recent developments in plasma nitriding treatment technology. *Journal of the Vacuum Society of Japan* **56**, 303–306 (2013).
4. 大久保雅章監修. プラズマ産業応用技術—表面処理から環境、医療、バイオ、農業用途まで—. (シーエムシー出版, 2017), pp1,15-21.
5. Barreiro Fidalgo, A., Kumagai, Y. & Jonsson, M. The role of surface-bound hydroxyl radicals in the reaction between  $\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{UO}_2$ . *Journal of Coordination Chemistry* **71**, 1799–1807 (2018).
6. Dutuit, O. *et al.* Critical review of  $\text{N}$ ,  $\text{N}^+$ ,  $\text{N}^+2$ ,  $\text{N}^{++}$ , and  $\text{N}^{++}2$  main production processes and reactions of relevance to titan's atmosphere. *Astrophysical Journal, Supplement Series* **204**, 1–45 (2013).
7. Kossyi, I. A., Kostinsky, A. Y., Matveyev, A. A. & Silakov, V. P. Kinetic scheme of the non-equilibrium discharge in nitrogen-oxygen mixtures. *Plasma Sources Sci Technol* **1**, 207–220 (1992).
8. Volynets, A. V., Lopaev, D. V & Popov, N. A.  $\text{N}_2$  dissociation and kinetics of  $\text{N}(^4\text{S})$  atoms in nitrogen DC glow discharge. *Journal of Physics: Conference Series* **51**, 1–28 (2018).
9. Lofthus, A. & Krupenie, P. H. The spectrum of molecular nitrogen. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **6**, 113 (1977).
10. Es-Sebbar, E., Benilan, Y., Jolly, A. & Gazeau, M. C. Characterization of an  $\text{N}_2$  flowing microwave post-discharge by OES spectroscopy and determination of absolute ground-state nitrogen atom densities by TALIF. *Journal of Physics D: Applied Physics* **42**, 1–11 (2009).
11. Amry, A. M. A., Law, V. J. & Boyd, I. W. Optical emission analysis of molecular nitrogen by using a self-resonating dielectric barrier plasma reactor. *Chinese Physics Letters* **29**, 5–8 (2012).
12. Kubota, Y., Ichiki, R., Hara, T., Yamaguchi, N. & Takemura, Y. Spectroscopic analysis of nitrogen atmospheric plasma jet. *J Plasma Fusion Res* **8**, 740–743 (2009).
13. Camacho, J. J., Poyato, J. M. L., Díaz, L. & Santos, M. Optical emission studies of nitrogen plasma generated by IR  $\text{CO}_2$  laser pulses. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* **40**, 4573–4590 (2007).

14. Pearse, R. W. B. & Gaydon, A. G. *The identification of molecular spectra*. (Chapman and Hall, 1976).
15. 八町昌彦, 渡部創, 松浦治明 & 赤塚洋. 膨張室素アークジェットプラズマの発光分光特性の特異性. 平成24年度宇宙輸送シンポジウム: 講演集録 1-4 (2013).
16. Adams, S. F. & Miller, T. A. Two-photon absorption laser-induced fluorescence of atomic nitrogen by an alternative excitation scheme. *Chemical Physics Letters* **295**, 305–311 (1998).
17. Boesch, A. & Reiners, A. Spectral line lists of a nitrogen gas discharge for wavelength calibration in the range 4500–11 000 cm<sup>-1</sup>. *Astronomy and Astrophysics* **582**, 1–10 (2015).
18. Mavadat, M., Ricard, A., Sarra-Bournet, C. & Laroche, G. Determination of ro-vibrational excitations of N<sub>2</sub>(B, v') and N<sub>2</sub>(C, v') states in N<sub>2</sub> microwave discharges using visible and IR spectroscopy. *Journal of Physics D: Applied Physics* **44**, 1–10 (2011).
19. Akatsuka, H. Progresses in Experimental Study of N<sub>2</sub> Plasma Diagnostics by Optical Emission Spectroscopy. *Chemical Kinetics* 283–308 (2012).
20. Horikawa, Y., Kurihara, K. & Sasaki, K. Absolute densities of N<sub>2</sub>(A<sup>3</sup>Σ<sup>+</sup>u), N(4S<sub>o</sub>), and N(2D<sub>o</sub>) in an inductively coupled nitrogen plasma source. *Japanese Journal of Applied Physics* **49**, 1–6 (2010).
21. Shimabayashi, M., Kurihara, K., Horikawa, Y. & Sasaki, K. Nitriding characteristics of 4H-SiC irradiated with remote nitrogen plasmas. *Japanese Journal of Applied Physics* **55**, 1–5 (2016).
22. Yang, X., Chang, X., Tei, R. & Nagatsu, M. Effect of excited nitrogen atoms on inactivation of spore-forming microorganisms in low pressure N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> surface-wave plasma. *Journal of Physics D: Applied Physics* **49**, 1–11 (2016).
23. Kurihara, K. & Sasaki, K. *Determination of effective Nitrogen Species in Silicon Nitridation Plasma Process*. 36–39 (2014).
24. 八木重典. バリア放電. (朝倉書店, 2012), pp1-10.
25. 浩一高木, 民也藤原 & 文嘉栃久保. 2.大気圧グロー放電の発生. *Journal of Plasma and Fusion Research* **79**, 1002–1008 (2003).
26. Chang, J.-S. 大気圧プラズマの物理と化学. *JPlasma Fusion Res* **82**, 682–692
27. Es-Sebbar, E., Benilan, Y., Jolly, A. & Gazeau, M. C. Characterization of an N<sub>2</sub> flowing microwave post-discharge by OES spectroscopy and determination of absolute ground-state nitrogen atom densities by TALIF. *Journal of Physics D: Applied Physics* **42**, (2009).
28. Pawlicki, M., Collins, H. A., Denning, R. G. & Anderson, H. L. Two-photon absorption

- and the design of two-photon dyes. *Angewandte Chemie - International Edition* **48**, 3244–3266 (2009).
29. Li, M. *et al.* VUV/UV/Chlorine as an Enhanced Advanced Oxidation Process for Organic Pollutant Removal from Water: Assessment with a Novel Mini-Fluidic VUV/UV Photoreaction System (MVPS). *Environmental Science and Technology* **50**, 5849–5856 (2016).
30. Kutschera, K., Börnick, H. & Worch, E. Photoinitiated oxidation of geosmin and 2-methylisoborneol by irradiation with 254 nm and 185 nm UV light. *Water Research* **43**, 2224–2232 (2009).
31. Wang, J., Song, M., Chen, B., Wang, L. & Zhu, R. Effects of pH and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on ammonia, nitrite, and nitrate transformations during UV 254nm irradiation: Implications to nitrogen removal and analysis. *Chemosphere* **184**, 1003–1011 (2017).



第3章  
励起窒素分子による  
相界面反応の機序、窒素活性種による  
反応メカニズムの解明

### 3-1. 緒言

#### 3-1-1. 準安定 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ の電子状態と分子の特性

$N_2(A^3\Sigma_u^+)$  は、窒素分子の三重結合が解離された状態ではなく、 $\pi$  軌道電子が  $\pi^*$  軌道へ励起された状態の分子である。 $N_2(A)$  (電子の議論をしない場合は、 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  を  $N_2(A)$  で表記) は、準安定な窒素種であり、比較的長い寿命をもつことが報告されている。電子衝突によって励起した窒素分子は、上のエネルギー準位  $N_2(C)$  から  $N_2(B)$  は発光しながら緩和され、 $N_2(B)$  から発光しながら  $N_2(A)$  へと緩和される。この時、 $N_2(A)$  から基底状態  $N_2(X)$  への緩和は、スピンの選択則によって禁制である<sup>1</sup>。 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  のスピン多重度 ( $2S+1$ ) は、 $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  では異なるために禁制されており、そのためには  $N_2(A)$  の寿命は  $1.3\text{ s} \sim 2.3\text{ s}$  と長い事が報告されている<sup>2,3</sup>。これら活性種の寿命の違い、反応性の違い、生成経路の違いを利用して、反応プロセスへ応用するためには、まずは活性種ごとに定量を行い、その寄与率を明らかにする必要がある。

窒素活性種の寄与については、固相へのプラズマプロセスにおける研究報告が多い<sup>4-10</sup>。プラズマプロセスとは、半導体デバイスのドライエッチングや、薄膜形成、材料の表面改質などの表面処理の事である。表面の状態を解明するためには、活性種ごとの寄与を考察する必要がある、複数の活性種の定量を行い、それぞれの反応への寄与について考察している。PTFE へのプラズマ処理による研究<sup>2</sup>では、プラズマ処理によって酸素などの極性基の導入を目的としており、酸素雰囲気化よりも窒素ガス雰囲気中で微量に酸素が混入してある条件の方が、酸素含有極性基の導入が向上した。この理由として、窒素が表面の濡れ性を向上させ、極性基の導入に繋がったと考えており、プラズマ中の活性種の表面処理への寄与を考察している。活性種の中でも、準安定窒素  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  が反応に寄与したと述べている。他の研究例としては、シリコンへの窒化における活性種の寄与について調査した報告がある<sup>4-6,11</sup>。半導体デバイスなどの微細加工プロセスにおいて、加工性能の向上や加工効率の向上が必要である。そのため、表面処理における

活性種の寄与を解析することで、プラズマプロセスの高精度な制御を目的としている。シリコンへの窒化現象は、 $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$ 、 $\text{N}(\text{D}^2\text{D})$ 、 $\text{N}_2^+$ を調査しており、窒化に寄与した活性種は  $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$ と  $\text{N}_2^+$ であると示唆している<sup>11</sup>。これらの活性種の寄与についての研究では、プラズマ中に一定の間、存在できるであろう  $\text{N}(\text{D}^2\text{D})$ や  $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$ が多く、特に  $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$ はその寿命の長さによって、反応系に寄与できると考えられる。

#### 3-1-2. キャビティリングダウン吸収分光法 (Cavity Ring-down Absorption Spectroscopy)

$\text{N}_2(\text{A})$ の測定手法は多く報告されている。Piper は、300 nm 付近で確認される  $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+) \rightarrow \text{N}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+)$ への遷移で起こる発光強度から濃度測定を行ったが、スピン選択則によって禁制の遷移の不確実性から精度の限界があった<sup>12,13</sup>。レーザー誘起蛍光法 (Laser induced fluorescence : LIF) は、化学種に特定波長の光を照射して励起し、緩和過程で生じる蛍光から濃度を算出する手法である<sup>14-16</sup>。高感度に濃度を測定する方法ではあるが、大気圧条件に不向きであることや、高感度測定においては較正などの操作が必要になる。また、 $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$ から  $\text{N}_2(\text{B}^3\Pi_g)$ への遷移の吸収線は非常に多く、これらの遷移が起こる波長帯域で励起したとしても、蛍光より算出した平均の吸収率は、吸収した分子の密度に直接関係することはできない。他にも、イオン質量分析によって  $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$ を計測する試みもあるが、大気圧での分析には不向きである<sup>17</sup>。光吸収分光法は、in situ 計測において、最も効果的な手法である。低濃度の活性種の絶対密度および空間測定に適している。その中でも本研究では、キャビティリングダウン吸収分光法 (CRDS) での測定を行っている。CRDS は、光の吸収をリングダウン時間 (減衰の時間) で評価するので、レーザーの入射強度に依存せずに高感度に測定する方法である<sup>11,18-21</sup>。CRDS の概念図を図 3-1 に示す。特定波長のレーザー光を入射し、ある瞬間においてレーザー光の入射を辞め、その時からの吸収の減衰時間から濃度を算出する。

### 第3章

光吸収分光法においては、ランベルト・ベールの式より以下の関係式がある。

$$-\ln \frac{I}{I_0} = \alpha c L$$

$\alpha$  : 物質の光吸収係数  $c$  : 物質の濃度  $L$  : 光路長

検出感度を上げるためには、光路長を長くする必要がある。CRDS では、2 枚の高反射ミラー間で構成されたキャビティ内にレーザー光を入射する。すると、レーザー光はミラー間で数千回反射を繰り返すことで、レーザーの光路量は数キロメートルまでになり、非常に高感度な測定ができる。キャビティ内にレーザーを入射しても、ミラー間の外に漏れだし、少しずつ光強度は減衰していく。その漏れた光強度は以下の式で示される。

$$I(t) = I_0 \exp\left\{-\frac{t}{\tau_0}\right\} \cdots (1)$$

$I(t)$  は、時間  $t$  における漏れ光の強度、 $I_0$  は  $t=0$  における漏れ光の強度である。 $\tau_0$  はリングダウン時間（強度が  $1/e$  になる時間）である。光速を  $c$  とおくと、反射率  $R$  と  $\tau_0$  の間には以下の関係式が成り立つ。

$$\tau_0 = \frac{L}{c(1-R)} \cdots (2)$$

$L$  はキャビティ長である。キャビティ内に光を吸収する物質が存在する時は、この物質の濃度  $n$ 、吸収断面積を  $\sigma$  とすると以下の式になる。

$$I(t) = I_0 \exp\left\{-(1-R)\frac{ct}{L} - \sigma n c t\right\} \cdots (3)$$

この時のリングダウン時間を  $\tau$  とおくと

$$\tau = \frac{L}{c[(1-R) + \sigma n L]} \cdots (4)$$

式(2)と式(4)より、レーザーの光を吸収する物質の濃度は以下の式で示される。

$$n = \frac{1}{c\sigma} \left( \frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right) \cdots (5)$$

このように、キャビティを通過した光の強度を検出し、通過した光の減衰より、濃度を求めることが出来る。

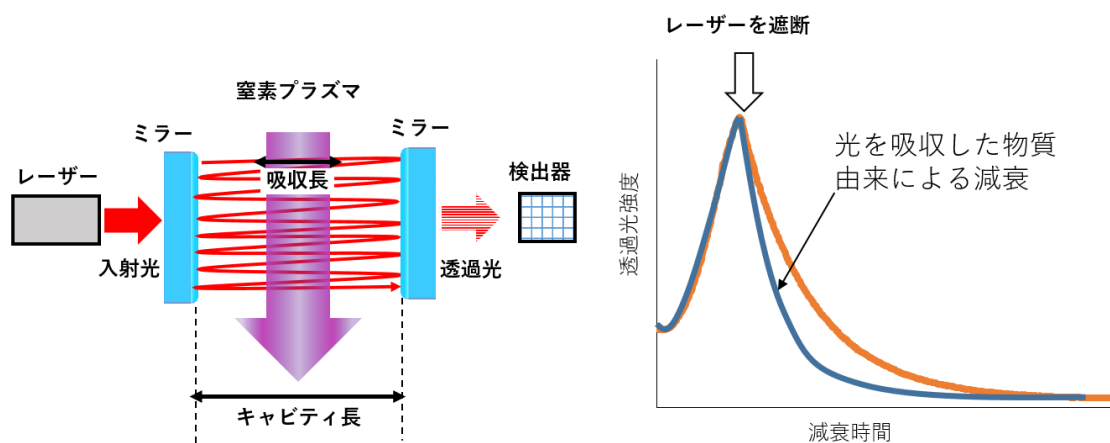


図 3-1 CRDS の原理

出典：Tatsuya Sakakura, *et al*, *The Journal Physical Chemistry C*, **124** (17), 9401-9408 (2020)

(Reprinted with permission from The Journal Physical Chemistry C. Copyright 2020 American Chemical Society.)

### 3-1-3. 本章の目的

本章の目的は、励起窒素分子  $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$  について、CRDS 法により濃度を算出する。また、第2章で求めた  $\text{N}(\text{S})$  の密度と比較する事で、本研究で用いている DBD 放電器で生成される活性種について議論する。 $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$  は、寿命が長い活性種で知られ、 $\text{N}(\text{S})$  は反応性の高い活性種である。これらの活性種各々の特性が相界面反応においてどのように影響するのかを明確にする。プラズマプロセスの研究分野のように固相に対しての活性種ごとの寄与を調べた報告例は多いが、液相について気相の活性種ごとに反応への寄与を調べた研究は少ない。本研究では、寿命の長い活性種である  $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$  と、反応性の高い  $\text{N}(\text{S})$  の水相への寄与を考察した。また、相界面反応で生成される窒素化合物生成の反応経路についても考察した。

### 3-2. 実験操作

#### 3-2-1. CRDS による励起窒素分子 $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$ の測定

$\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$  の測定手法として、CRDS 法による密度の測定が一般的であり、本研究でも CRDS による密度を評価した。CRDS は、高反射ミラー間で構成されたキャビティ内にレーザーを入射すると、何重にも反射させる事が出来、光路長が伸びることで微細な吸収を観測する事が出来る。このミラー間を透過したレーザー光の強度を測定する方法である。他の吸収による分光法とは異なり、レーザーを遮断した時の検出器で観測される光強度の時間変化（リングダウン時間）から濃度を決定する事が出来る。レーザー光のスイッチングには音響光変調機器（AOM）を用いた。レーザーとして、波長可変レーザー（Sacher LAsertechnik）を用いた。キャビティは、二枚の高反射ミラー（LAYERTEC、 $R>0.999$ 、曲率半径：1m）で構成される。検出器側のミラーを PZT（Piezomechanik、HpSt150/20-15/12 VS35）を取り付け、ファンクションジェネレーター（テクシオテクノロジー、FGX-2220）によって三角波による電圧を印加して、微小掃引した。透過光は、フォトダイオードモジュール（浜松ホトニクス、C10508-01）によって検出された。

DBD に 3 L/min で高純度窒素ガス（ $>99.99995\%$ ）を流入した。放電条件は、 $6V_{p-p}$ , 20 kHz で印加した。検出器に及ぼす放電の影響を考慮し、検出器と放電領域が最も近接できる距離は 50 mm である。検出器と外部電極の距離を変化させ、50、60、70、80、90 mm の 5 段階で測定した。レーザー光を 769.95nm に設定し測定した。

#### 3-2-2. 励起窒素分子の相界面反応への寄与を確認するための実験系構築

CRDS の測定条件と同様な条件で、相界面反応を行った。直径 3 cm のシャーレ (PTFE) に超純水 ( $\geq 18\text{ M}\Omega\text{cm}$ ) を 3 ml 入れ、水面の 1 cm 上に放電器のガス出口が来るように設置した。CRDS 法と同様に、外部電極を水面からの距離を変化させ、40、50、60、

### 第3章

70、80、100 mm の 6 段階で測定した。シャーレは閉鎖された容器内にセットし、ガスを流入した。(図 3-2 (a)) 容器の排気口から、気相へ放出した生成物が含まれる可能性もあるので、別の容器を用いてトラップした。(図 3-2 (b))

反応によって生成された窒素化合物はイオンクロマトグラフィーによって検出した。 $\text{NH}_4^+$ は、陽イオン分析カラム(島津製作所、Shim-pack IC-C4)を用いてノンサプレッションクロマトグラム(島津製作所、HIC-NS)で測定した。 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ は、陰イオン分析カラム(島津製作所、Shim-pack ICSA3)を用いてサプレッションクロマトグラフ(島津製作所、HIC-SP)で測定した。

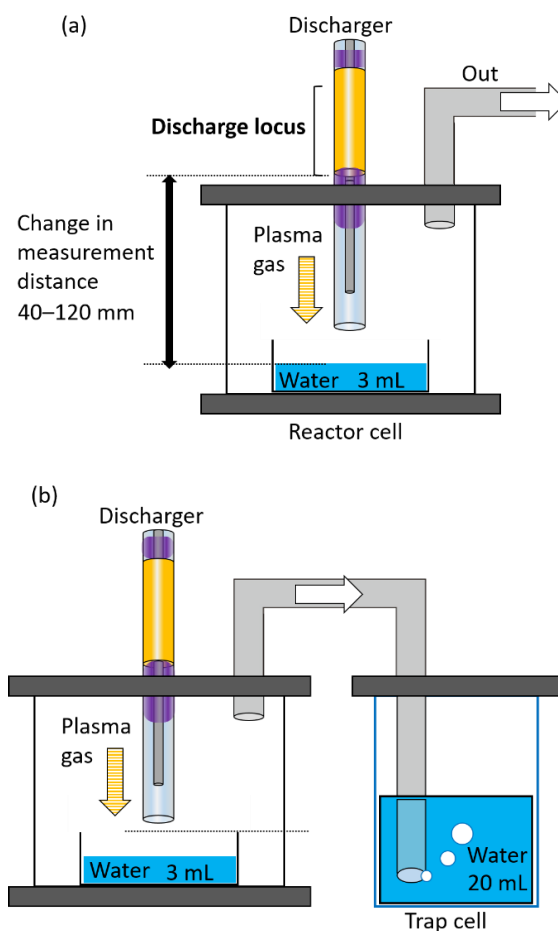


図 3-2 励起窒素分子の相界面反応への寄与を確認するための実験系詳細

出典 : Tatsuya Sakakura, *et al*, *The Journal Physical Chemistry C*, **124** (17), 9401-9408 (2020)

(Reprinted with permission from The Journal Physical Chemistry C. Copyright 2020 American

Chemical Society.)

### 3-2-3. 過酸化水素測定

過酸化水素の濃度については、色素と反応させ蛍光の強度を測定する事で、濃度を算出した。Cell Biolabs, Inc 社の過酸化水素測定キット (OxiSelect™ Hydrogen Peroxide/Peroxidase Assay Kit (Fluorometric), STA-344) を用いて測定した。ADHP (10-acetyl-3,7-dihydroxyphenoxazine) 単体では、蛍光を示さないが、過酸化水素と HRP (Horse Radish Peroxidase) の存在によって酸化され蛍光性の Resorufin となる。図 3-2 (a) の相界面反応と同様な状態で反応を開始し、放電器の外部電極を水面からの距離を変化させ、40、50、60、80、100、120 mm の 6 段階で測定した。過酸化水素の標準試料を元に以下に検量線を得た。(図 3-3)

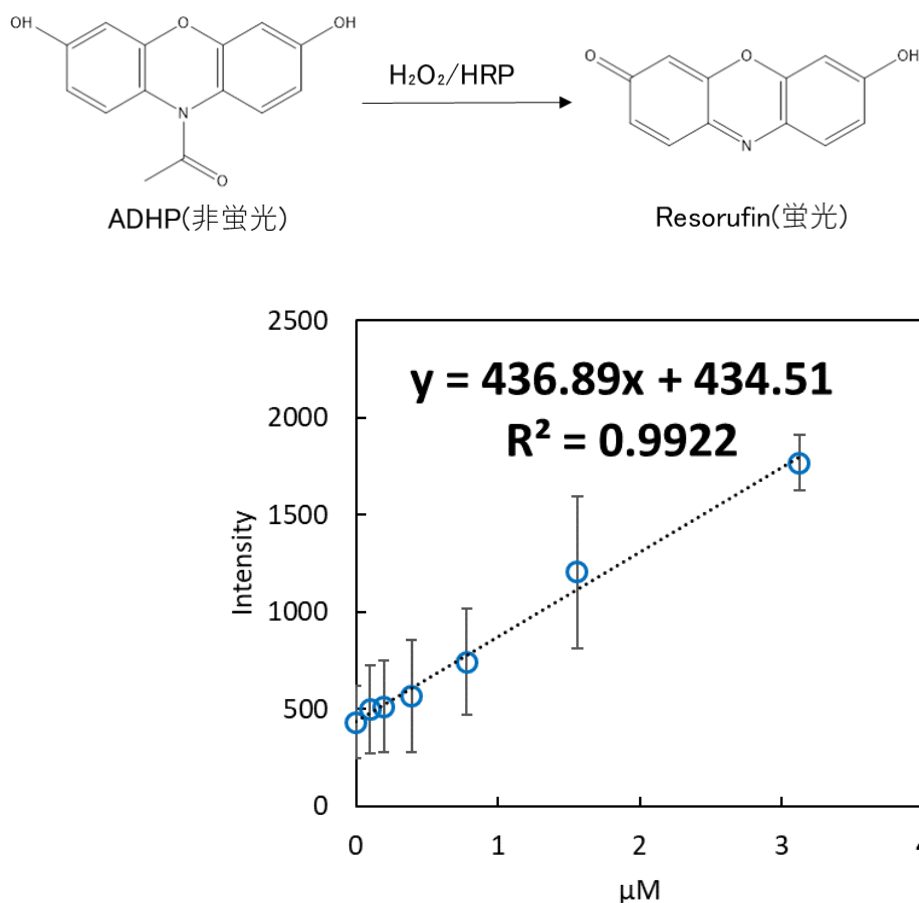


図 3-3 ADHP 蛍光法による過酸化水素定量の検量線



### 第3章

#### 3-2-4. ヒドラジン測定

ヒドラジン濃度について、ジメチルアミノベンズアルデヒド吸光光度法により算出した。測定キット（メルク、スペクトロクェント® ヒドラジン テスト）を利用して測定した。硫酸ヒドラジニウム（MERCK、 $\text{N}_2\text{H}_6\text{SO}_4$  分析用 GR ACS, Reag. Ph Eur）を標準試料として検量線を得た。（図 3-4）

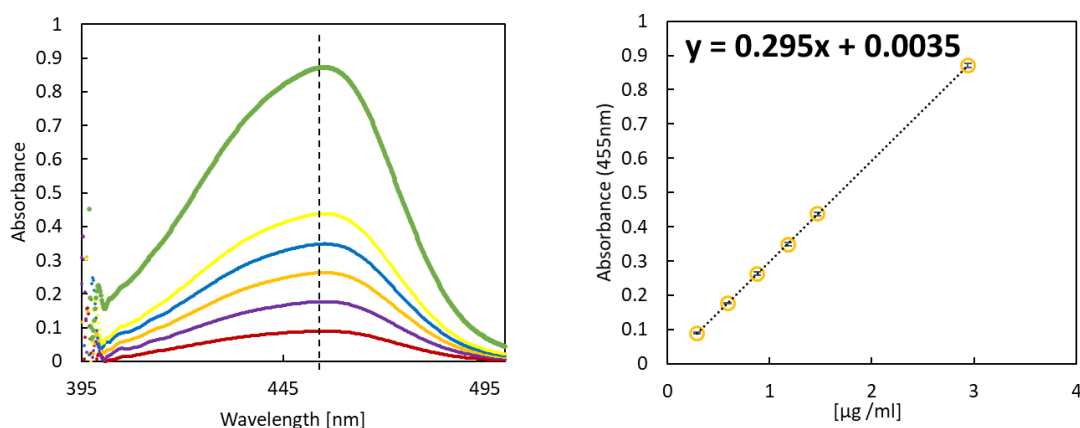


図 3-4 ジメチルアミノベンズアルデヒド吸光光度法によるヒドラジンの検量線

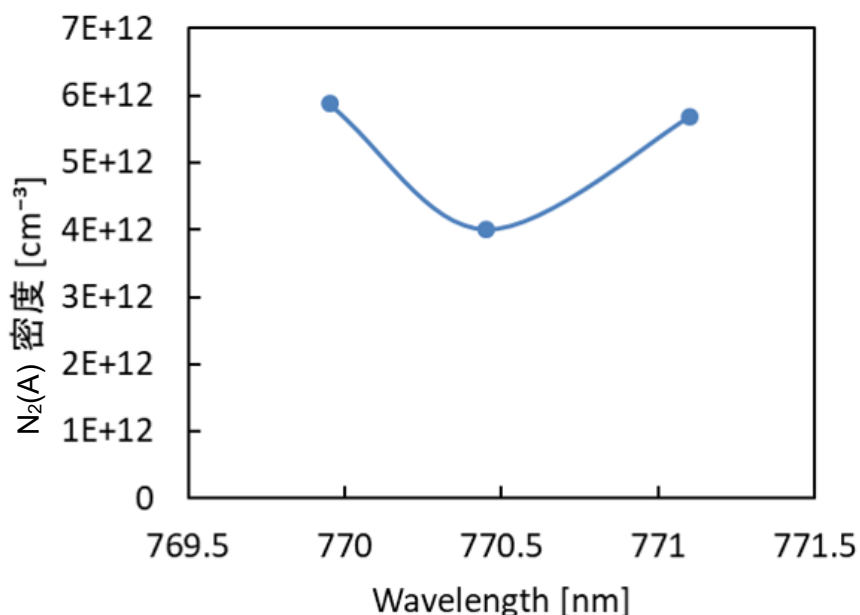
#### 3-2-5. Electron Spin Resonance (ESR)測定

$\text{H}\cdot$  と  $\text{HO}\cdot$  の測定は、スピントラップ法によってラジカルを測定した。ラジカルの測定には ESR (JEOL、JES-X310)を用いて測定した。スピントラップ剤として 0.2 M 5,5-dimethyl-1-pyrroline-N-oxide (DMPO)を用いた。ESR 測定における各諸条件として、測定磁場  $336 \pm 10 \text{ mT}$ 、時定数 0.1 s、変調幅 0.2 mT、スウィープ速度 7.5 mT/min で測定を行った。

## 3-3. 結果と考察

3-3-1. 励起窒素分子  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  密度

図 3-5 に  $N_2(A)$  の CRDS の測定による定量結果を示す。向かい合う 2 つの高反射ミラーで構成されるキャビティ内に、放電器の吹き出し口が、キャビティの中心に来るようにセットした。放電器の吹き出し口から、放電エリア（放電器の外部電極の終端）までの実験上の最短距離は 50 mm であり、その時点から測定距離を変更して実験を行った。レーザー光の波長として、 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  から  $N_2(B^3\Pi_g)$  への遷移の吸収線は非常に多く観測されることから、最適な波長を見つけて測定する必要があった。そこで Stancu<sup>22</sup> らが求めた吸収線を参考に、シグナル強度の大きい波長として、769.95 nm、770.45 nm、771.1 nm に波長を変化させ密度を測定した。図 3-5 に示されるように、771.1 nm と 769.95 nm では同様の密度であったが、わずかに 769.95 nm の密度の方が大きかったので、レーザーの入射光として 769.95 nm を選定した。(図 3-5)

図 3-5  $N_2(A)$  定量分析のための極大吸収波長の確認

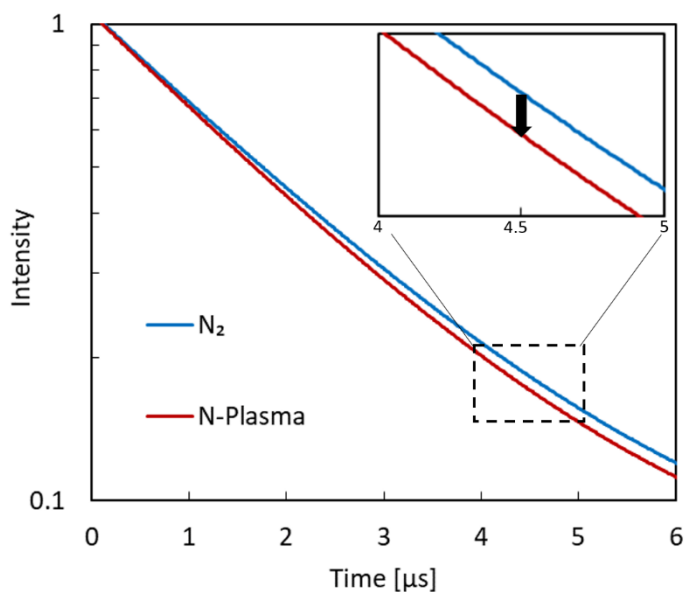


図 3-6  $N_2$  (放電停止) とプラズマ発生状態における CRDS(学術誌掲載後に転載手続予定)

出典 : Tatsuya Sakakura, *et al*, *The Journal Physical Chemistry C*, **124** (17), 9401-9408 (2020)

(Reprinted with permission from The Journal Physical Chemistry C. Copyright 2020 American Chemical Society.)

図 3-6 は、レーザー遮断後にキャビティを透過したレーザー光強度の時間変化を示している。CRDS により得られたシグナルを対数表記で示しており、放電を開始していない状態 ( $N_2$ ) とプラズマを発生させた状態で比較した。放電を発生していない  $N_2$  と比較して、プラズマ発生状態では、大きく減衰する結果を得た。これは、放電場で生成された  $N_2(A)$  がその寿命の長さから、安定的にキャビティ内に到達し、入射光によって吸収したことが示された。また、 $N_2(A)$  が入射光を吸収したことで、 $N_2$  に比べて減衰速度が速くなったことも示された。

### 3-3-2. 原子状窒素 $N(^4S)$ と励起窒素分子 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 密度比較

CRDS により得られたシグナルをもとに放電器の密度を算出した。その時、放電器の

### 第3章

吹き出し口から、放電エリアまでの長さを変更し、 $N_2(A)$ を測定した。キャビティから放電場までの距離は、50、60、70、80、90 mmの5段階で変更し測定した結果を図3-7に示す。図3-7には、第2章で前述した原子状窒素 $N_{atom}$ の結果も同時に示されている。

$N_{atom}$ の測定条件上、測定範囲は、40 mm–80 mmの範囲の結果である。 $N_{atom}$ については、検出器と放電場の距離が長くなるにつれて急激に減少する傾向をこれまでの結果で得てきた。このことは、大気圧下で $N_{atom}$ の寿命が非常に短く、また反応性が高いことにより再び再結合して窒素分子になると考察してきた。一方で $N_2(A)$ の結果を見てみると、

50 mm

の定量結果と90 mmの定量結果では減少率が低く、今回実験した測定範囲において、キャビティ内までの到達距離に依存せず、 $N_2(A)$ が安定的に存在する事が確認された。このことは、 $N_2(A)$ の寿命が比較的長く、本研究で用いているDBD放電器でも十分に存在する事を示している。以上の事から、 $N_2(A)$ も相界面反応中で水分子と反応する反応種であることが示唆された。相界面反応中では、水分子と反応する $N_{atom}$ の寄与が大きい事が考えられている。しかしながら、寿命が短いので、反応場までの到達距離が増加するとその寄与率は低下する事が考えられる。 $N_2(A)$ のように、寿命の長い活性種による水分子への反応の寄与が確認されることで、相界面反応の反応機構を解明に近づくと考えられる。また、活性種ごとに水分子との反応経路が異なることが示されることで、活性種ごとの水相への窒化特性を解明するために重要な知見になる。

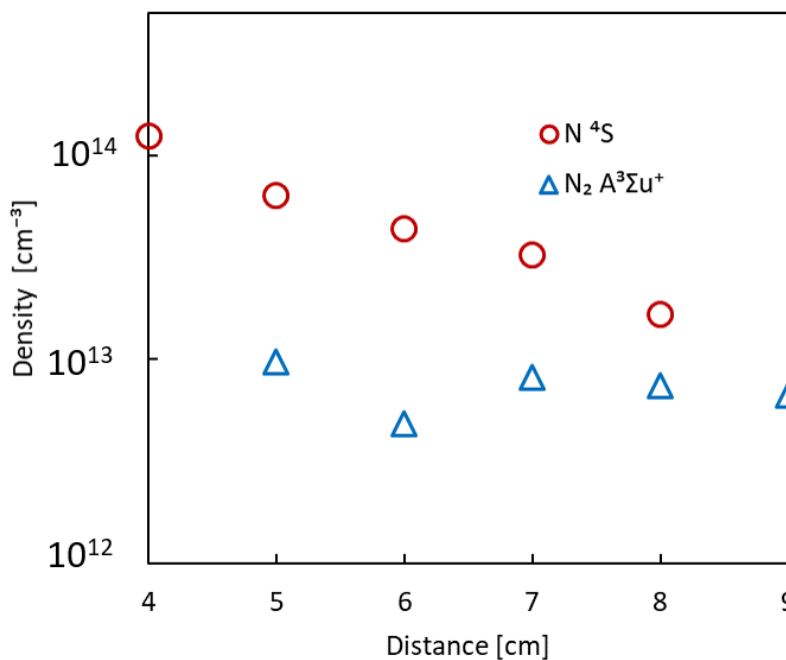


図 3-7 N(<sup>4</sup>S)と N<sub>2</sub>(A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>)の各密度の放電場と計測場の距離への依存性

出典：Tatsuya Sakakura, *et al*, *The Journal Physical Chemistry C*, **124** (17), 9401-9408 (2020)

(Reprinted with permission from The Journal Physical Chemistry C. Copyright 2020 American Chemical Society.)

### 3-3-3. 励起窒素分子 N<sub>2</sub>(A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>)と窒素化合物の関係

水相最表面と放電場の距離を変化した時の、相界面反応における窒素化合物生成を観察した。2章の実験と異なる点として、シャーレを閉鎖されたセル内に設置して実験を行っており、グローブボックス中での開放系とは異なる。図 3-8(a)の結果では、水相中で NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>が確認された。今回の実験系では、反応種として N<sub>2</sub>(A)の寄与が示唆されたので、窒素化合物として新たに、ヒドラジン (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) の確認も行った。しかしながら、ヒドラジンの定量測定では、吸光度において有効な値を得られなかった。図 3-8(a-1)で示された水相—放電場の距離について着目すると、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>は距離に依存せず、存在する事が明らかである。一方で(a-2)の結果から、硝酸態のイオンは放電場から水相までの到達距離が延びると減少傾向であった。第2章までの結果から、到達距離に近い

### 第3章

条件下では、 $N_{\text{atom}}$ が多く存在する事が解明されており、 $N_{\text{atom}}$ 単体での反応性の影響が大きいと考えられる。そこで、硝酸態の生成は、水分子の酸素と反応したことに起因するのではないかと考えられる。また、その他の可能性として、本研究では高純度窒素（99.99995 vol.%）を用いて実験を行っているが、閉鎖されたセル中にごくわずかに存在する酸素と反応することで硝酸が生成したことも考えられる。いずれにせよ、 $N_{\text{atom}}$ が多く存在する条件では、反応性の高さから還元経路、酸化経路の両方向の反応が導かれることが明らかである。

図 3-8(b)では、反応後の排ガス中に含まれる窒素化合物についての検討を行った。これまでの実験系において、放電によって熱せられた気体が直接水相に吹き付けられるので、水相が蒸発し、回収量が減少する傾向があった。この減少量である蒸発成分には、気相中に生成される窒素化合物が多く存在する事が考えられてきた。そこで、気相中へ生成された窒素化合物の検討を行うため、気相中に放出される窒素化合物のトラップを試みた。トラップの条件は単純に水でトラップした。実際は、トラップの条件によっては、より多くの窒素化合物が得られる事が考えられるが、水中の窒素化合物の溶存平衡を確認したいために水を用いた。水相—放電場の距離は、近い条件 40mmと遠い条件 120mmで比較した。図 3-8(b)の結果より、トラップ側でも  $NH_4^+$ 、 $NO_2^-$ 、 $NO_3^-$ を確認した。リアクターとトラップを比較すると、多くの窒素化合物が気相に放出していることが示された。また、リアクター側のセル内に、水を設置しない条件で実験を行ったところ、トラップ側で  $NH_4^+$ 、 $NO_2^-$ 、 $NO_3^-$ を検出した。この実験系は、トラップ側の水（反応場）と放電場の距離が非常に遠い条件であることが考えられる。トラップ側で検出される窒素化合物は、リアクター側で生成した  $NH_4^+$ 、 $NO_2^-$ 、 $NO_3^-$ の気相への放出と、長寿命な活性化窒素種がトラップ側で反応する生成経路が存在する事が示された。

### 第3章

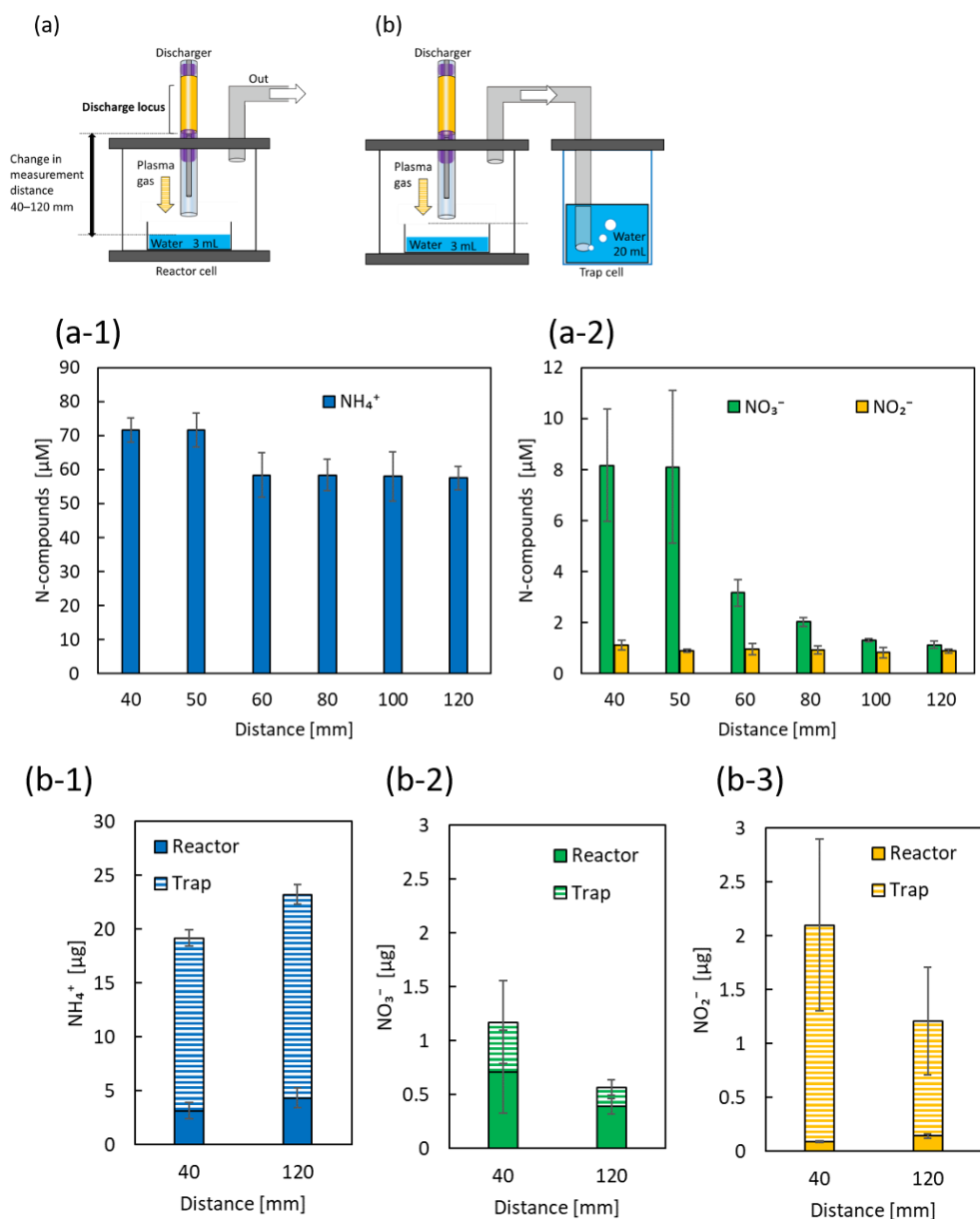


図 3-8 (a)閉鎖系セルの模式図 (a-1)アンモニア生成量 (a-2)硝酸態の生成量 (b)トラップを用いた模式図 (b-1)アンモニア生成量 (b-2)硝酸生成量 (b-3)亜硝酸生成量

出典：Tatsuya Sakakura, *et al*, *The Journal Physical Chemistry C*, **124** (17), 9401-9408 (2020)

(Reprinted with permission from The Journal Physical Chemistry C. Copyright 2020 American Chemical Society.)

$\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ のそれぞれの溶存平衡に着目すると、硝酸態 ( $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ ) の 120 mm の結果は 40 mm に比べてトラップ、リアクター共に検出量が減少した。また、ト

### 第3章

ラップ側では、 $\text{NO}_3^-$ より $\text{NO}_2^-$ の方が多く検出された結果を得た。リアクター側で $\text{NO}_3^-$ の方が多いことは、 $\text{NO}$ や $\text{NOH}$ が始めに生成され、その後水相で硝酸の生成へ平衡が傾いたと考えられる。実際に $\text{HO}\cdot$ 存在下では、 $\text{NO}_2^-$ は $\text{NO}_3^-$ に平衡が傾くことが報告されており、放電場に近いリアクターでは、窒素活性種と水が反応したことに由来する $\text{HO}\cdot$ が存在する事が考えられる。トラップ側では、窒素活性種由来による $\text{HO}\cdot$ が存在せず、その結果 $\text{NO}_2^-$ として水相に安定して存在したと考えた。いずれにせよ、トラップ側とリアクター側を合わせると、アンモニア量に対して硝酸態の生成量は、10分の1程である。さらに、40 mmと120 mmの結果から窒素活性種の水相への到達距離が長い場合、水相中の硝酸態窒素化合物の生成が抑制されることを示した。到達距離が長い場合、 $\text{N}_{\text{atom}}$ は枯渇するが、寿命の長い $\text{N}_2(\text{A})$ などによる反応への寄与が予想される。硝酸態窒素の減少傾向からも、 $\text{N}_2(\text{A})$ は酸素源と反応しにくい事を示唆した。

次に、気相中に含まれる窒素化合物について、反応場である水相の水量を変化させ実験を行いその結果を図3-9に示した。



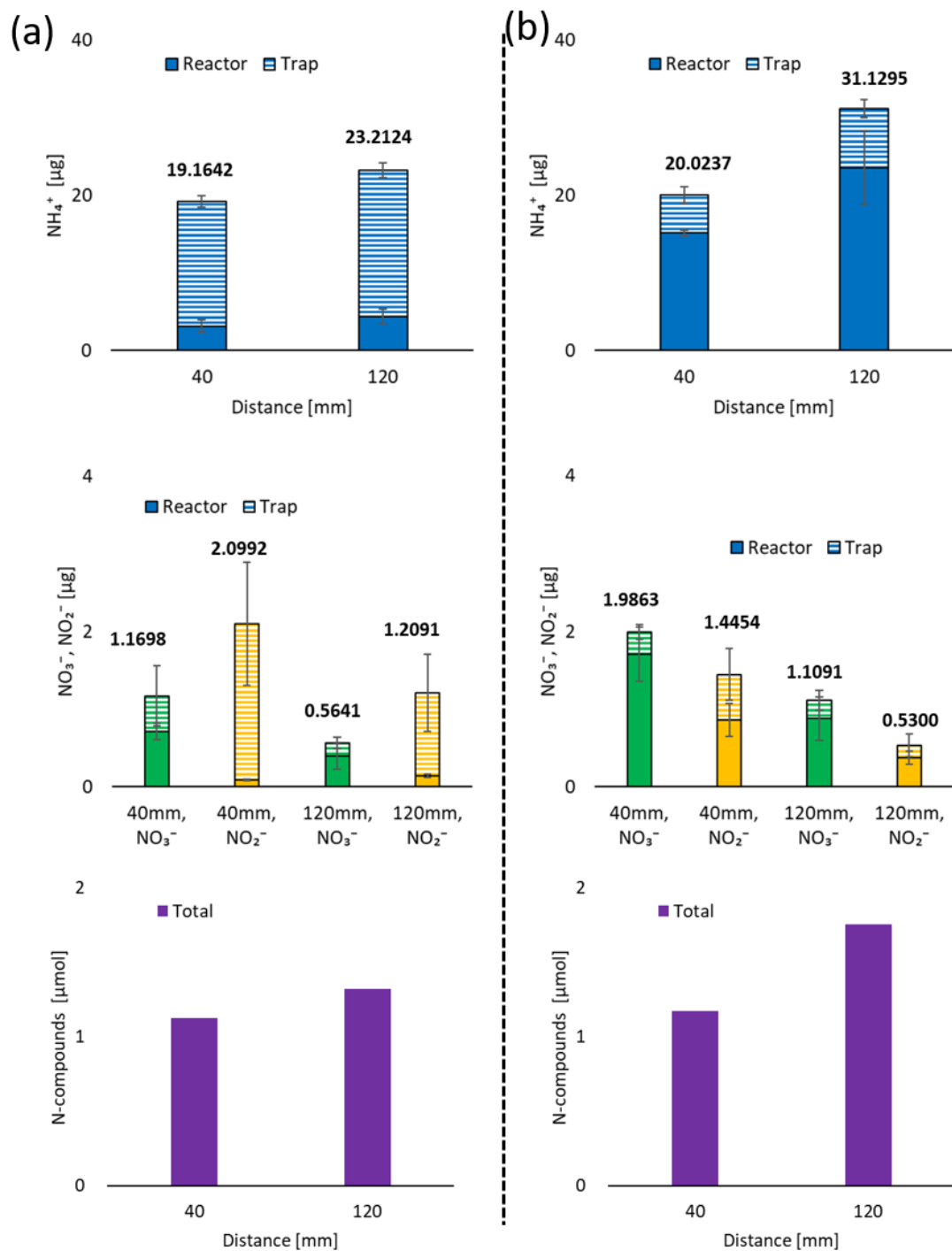


図 3-9 反応場で生成した窒素化合物とトラップにより回収した窒素化合物の合計量  
(a)反応場の水量 3 ml、シャーレ径 30 mm (b) 反応場の水量 20 ml、シャーレ径 90 mm

図 3-9 より、反応場である水相の水量を増加する事で、リアクター側とトラップ側に

### 第3章

おける検出量の関係が変化した。水量 20 ml と比較すると、明らかに水量 3 ml ではトラップ側での検出が多いことが分かる。また、シャーレ径が同じ条件で、水量 3ml と深さ方向に水量を増加した 5 ml の比較でも、水量 3 ml の方がトラップでの検出量が多かった。水量 3 ml では、水量が少なく放電によって加熱された気体によって蒸発が多くなったことが原因であると考えられる。特に、アンモニアと亜硝酸はトラップ側での検出が多く、アンモニアと亜硝酸は気体として生成、もしくは水相で生成されたのちに気相へ放出されたことを示唆した。水量を 20 ml に増加する事で、反応場における蒸発を抑制する事が出来、窒素化合物の生成はリアクター側で多くなり、トラップ側での検出は 3 ml のトラップに比べて減少した。水相—放電場の距離に着目すると、40 mm における窒素化合物量（図 3-9 Total）は、3 ml と 20 ml ではあまり変わらない結果を得た。このことは、放電で生成された活性種が水と反応し、そこで反応した生成物は気相もしくは水相で検出されることを示している。つまり、水相—放電場が近い条件で生成される窒素化合物量は、水相と気相のどちらかで補足できるため、放電で生成される活性種の量に大きく依存していることが示唆された。

水相—放電場の距離 120 mm では、40 mm に比べて窒素化合物量が増加している。また、水量を 20 ml に増加した時の方が、窒素化合物量が多い結果を得た。特にアンモニアの増加傾向が顕著であり、水量を増加したことによるアンモニア生成量の増加分が影響している。これらの増加傾向に関しては、気相中の活性種の状態と実験系を構成する反応器の化学工学的な議論が必要であると考ええる。 $N_{atom}$  に着目して考えると、 $N_{atom}$  自身の反応の高さから、アンモニアの生成と分解が同時に生じたため、40 mm の結果は 120 mm より少なかったと考えられる。また、水相—放電場が近いために、1 段階のトラップではすべてを捕集できなかった可能性がある。 $N_{atom}$  だけでなく、寿命の長い活性種の寄与も想定される。 $N_2(A)$ などの活性種は、反応場である水相状態に深く影響され、その結果、反応量が変化したと考えられる。この場合、水量が増加したことで、

### 第 3 章

励起窒素分子  $\text{N}_2^*$  や窒素分子イオン  $\text{N}_2^+$  と水との反応は、水素源が豊富になったことや水分子と中間体を構成した等考えられる。化学工学的な議論としては、水量 20 mm の実験系ではシャーレ径を 90 mm が入る容器を構成しており、必然と気相が充満できる空間量が増加した。反応場の空間内で、活性化窒素種同士が衝突し、結果として窒素反応種が反応場の水相に多く供給されたため、窒素化合物量が増加したのではないかと考えた。反応器内の化学工学的な議論については、現状では未解明部分が多く残る。

#### 3-3-4. 水相活性種 ( $\text{H}\cdot$ 、 $\text{HO}\cdot$ ) 解析

相界面反応における窒素化合物の生成機構を明らかにするため、ESR 測定を行った。スピントラップ剤である 0.2 M DMPO によって、相界面反応における水分子活性種をトラップした。水相—放電場の距離を 40、80、150 mm と変化させ実験を行った。図 3-10 より、水相における ESR スペクトルを得た。このスペクトルの解析により、 $\text{H}\cdot$  と  $\text{HO}\cdot$  の代表的な信号を得たため、相界面反応においても水相中で  $\text{H}\cdot$  と  $\text{HO}\cdot$  が存在する事を確認した。水相—放電場の距離における関係において着目すると、距離が長いほど  $\text{HO}\cdot$  のシグナルが減少傾向であることが分かる。この  $\text{HO}\cdot$  の減少傾向における過酸化水素の関係について調査した。

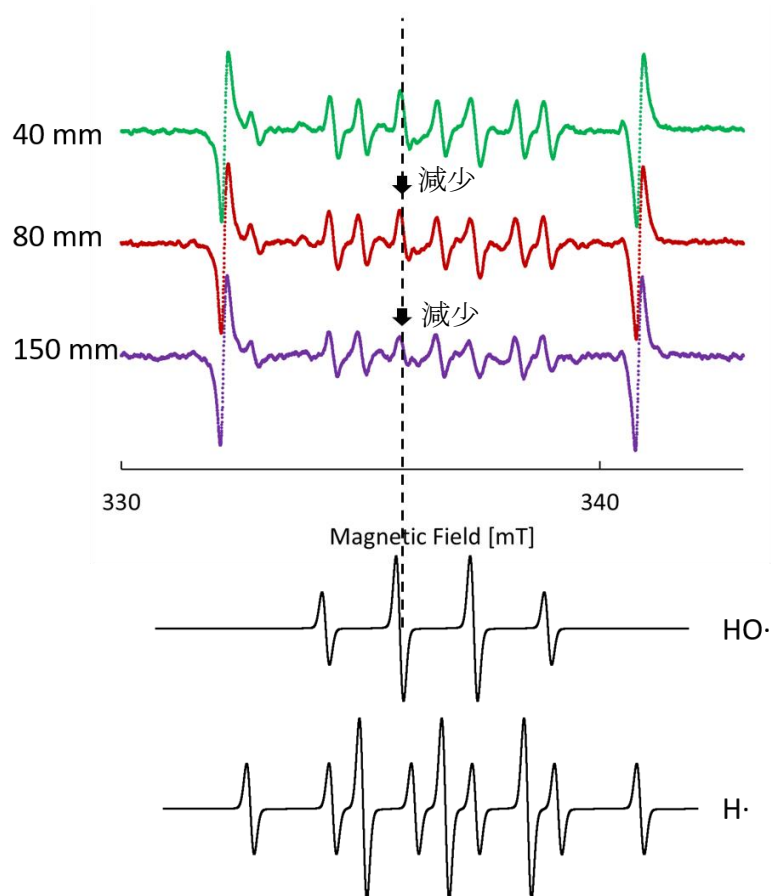
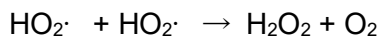
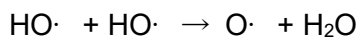


図 3-10 ESR スペクトル (上) とシミュレーションによる  $\text{H}\cdot$  と  $\text{HO}\cdot$  のスペクトル (下)  
 出典 : Tatsuya Sakakura, *et al*, *The Journal Physical Chemistry C*, **124** (17), 9401-9408 (2020)  
 (Reprinted with permission from The Journal Physical Chemistry C. Copyright 2020 American Chemical Society.)

図 3-11 に過酸化水素と水相一放電場の関係の測定結果、またその時に生成されたアンモニアの関係を示す。水相一放電場の距離に近いほど、過酸化水素生成量が大きく、距離が延びると減少した。 $\text{HO}\cdot$  生成が少なくなる条件において、過酸化水素も同様に減少していることが確認された。これらのことから、 $\text{HO}\cdot$  は過酸化水素生成に大きく寄与する。過酸化水素の生成は、酸素原子に由来化学種によって生成される<sup>23</sup>。水相表面や気相中に酸素原子に由来する化学種 ( $\text{O}\cdot$  や  $\text{HO}\cdot$  など) の存在があると、



### 第3章



などの反応が進行し得る。

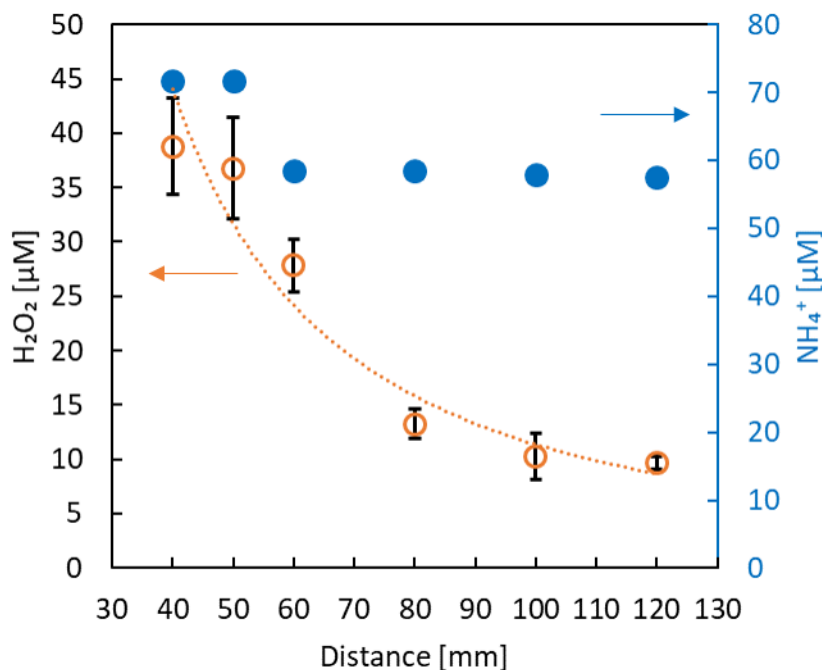


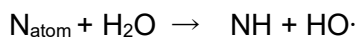
図 3-11 過酸化水素量と水相一放電場距離の関係

出典：Tatsuya Sakakura, *et al*, *The Journal Physical Chemistry C*, **124** (17), 9401-9408 (2020)

(Reprinted with permission from The Journal Physical Chemistry C. Copyright 2020 American Chemical Society.)

HO $\cdot$  の生成が開始されると、酸素原子(O)由来の活性種が逐次的に生成されることを示す。水相一放電場の距離が短い条件、つまり N<sub>atom</sub> を多く含む条件では、HO $\cdot$  や過酸化水素の生成が確認されることから、N<sub>atom</sub> は水分子から H を引き抜き、HO $\cdot$  の生成に寄与していることが分かる。

### 第 3 章

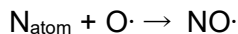


$\text{NH}_4^+$ 濃度に着目すると、40-50 mm と 60-120 mm の距離で生成量が異なる。過酸化水素濃度は 40-50 mm では多く生成され、60 mm 以降に減少傾向である。このことから、 $\text{N}_{\text{atom}}$  密度が高い 40-50 mm の条件下では、 $\text{N}_{\text{atom}}$  と水分子の直接的な反応の進行が起き、H 引き抜きによる  $\text{HO}\cdot$  生成と  $\text{NH}_4^+$  の増加が示された。一方で、水相—放電場の距離が長くなる条件、つまり  $\text{N}_2(\text{A})$  を含む寿命の長い窒素活性種が存在する条件では、 $\text{HO}\cdot$  や過酸化水素の生成が出来にくい事が観察された。図 3-8 の窒素化合物の結果から、 $\text{HO}\cdot$  や過酸化水素の生成が少ない場合、硝酸態の生成が抑制されたことが示された。このことから、 $\text{N}_{\text{atom}}$  など反応種によって、O 由来の化学種を生成されたことで硝酸態化合物が生成されたと考えられる。一方で到達距離が増加すると、 $\text{N}_2^*$  や  $\text{N}_2^+$  などの活性種によって、O 由来の化学種を生成しない事や、少量で存在する  $\text{N}_{\text{atom}}$  によって O 由来の化学種を生成されたとしても、 $\text{N}_2^*$  や  $\text{N}_2^+$  はこの酸素原子由来の化学種と反応を進行しないことを示唆した。これらのことから、 $\text{HO}\cdot$  や過酸化水素の定量結果でも示されるように、水相—放電場の距離を変化した時に占める  $\text{N}_{\text{atom}}$  と  $\text{N}_2^*$  や  $\text{N}_2^+$  の存在の割合によって、水分子との反応機構が異なることが考えられる。

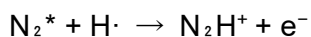
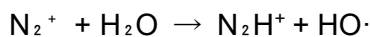
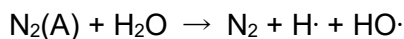
#### 3-3-5. $\text{N}_{\text{atom}}$ と $\text{N}_2^*$ 、 $\text{N}_2^+$ それぞれの相界面における反応経路の考察

$\text{HO}\cdot$  の存在は、相界面反応の反応機構において重要な化学物質であることを示してきた。 $\text{HO}\cdot$  生成が確認される条件では、過酸化水素の生成や、硝酸態窒素化合物生成に大きく影響していることがこれまでの実験結果から分かった。水相—反応場が近い条件下においては、 $\text{N}_{\text{atom}}$  が多く存在し、水分子から水素を引き抜き、アンモニアを生成する。その際に、 $\text{HO}\cdot$  を生成する。この  $\text{HO}\cdot$  と  $\text{N}_{\text{atom}}$  が反応する事で硝酸態を形成する事が考えられる。もしくは、 $\text{HO}\cdot$  生成を開始とした O 由来の化学種が気相に放出されたときに、気相中で、

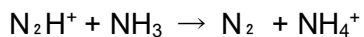
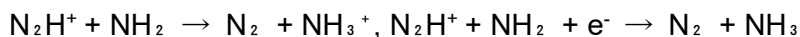
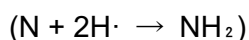
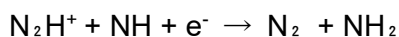
### 第3章



を生成し、水相中に  $\text{NO}_2\cdot$  や  $\text{NO}_3\cdot$  を生成した事が考えられる。水相—放電場が遠い条件下では、寿命の長い  $\text{N}_2^+(\text{N}_2(\text{A})$ を含む)や  $\text{N}_2^+$ の寄与が大きいと考えられる。この  $\text{N}_2^*$ や  $\text{N}_2^+$ は  $\text{N}_{\text{atom}}$  より反応性が低いと考えられるために  $\text{N}_2^*$ や  $\text{N}_2^+$ を開始とする還元経路には、 $\text{H}\cdot$  の様な水素源の寄与が大きいと考える。 $\text{N}_2^*$ は、 $\text{H}_2\text{O}$  や  $\text{H}\cdot$  と反応し、 $\text{N}_2\text{H}^+$ を生成する<sup>24</sup>。



ここで生成される  $\text{N}_2\text{H}^+$ は、水分子よりも  $\text{H}$  を窒素活性種に受け渡す役割が大きいと考えられる。既に生成された  $\text{NH}$ 、 $\text{NH}_2$ 、 $\text{N}_2\text{H}$  への  $\text{H}$  付加を助ける役割があり、アンモニア生成が促進されたと考えられる。この  $\text{NH}$  の生成には、 $\text{N}_{\text{atom}}$  による存在も影響しているのではないかと考えられる。



$\text{N}_2^*$ や  $\text{N}_2^+$ の還元経路においては、水素の受け渡しサイクルによってアンモニアが生成されるのではないかと考えられる。図 3-9、10 より、到達距離が遠くなり  $\text{N}_2^*$ や  $\text{N}_2^+$ の存在が多いとされる領域では、 $\text{HO}\cdot$ や過酸化水素の生成が少ない。 $\text{N}_2^*$ や  $\text{N}_2^+$ は水分子からの直接的な水素引き抜き反応によって  $\text{O}$  由来活性種を生成しないことや、生成したとしても  $\text{O}$  由来活性種との反応の進行が遅いか、もしくは反応しないことが示唆された。水相中で  $\text{HO}\cdot$ や過酸化水素を確認できなかったのは、酸素や  $\text{N}_2\text{O}$  となっ

### 第3章

て気相に放出されたことや、水相中で再結合を得て水分子になっていることが考えられる。 $\text{O}$  由来活性種による反応性の速さが酸化経路に大きく寄与し、硝酸態窒素化合物の生成に大きく影響した。

以上まとめると、 $\text{N}_{\text{atom}}$  は反応性が高いことから、水と反応する際に、酸化経路、還元経路をどちらもとることが考えらえる。一方で、寿命は長い  $\text{N}_2^*$  や  $\text{N}_2^+$  は、水分子と反応する過程で、 $\text{N}_2\text{H}$  となりながら、水素を他の水素化窒素種に受け渡す役割があると考えられる。また、 $\text{O}$  由来活性種とは反応が進まないで、結果として硝酸の生成は抑制された。硝酸の抑制については複数の要因が考えられ、 $\text{N}_2^*$  や  $\text{N}_2^+$  自身の反応性や、 $\text{O}$  由来活性種と反応するよりも前に水相中で  $\text{O}$  由来活性種同士が再結合して水分子になったこと、 $\text{N}_2^*$  や  $\text{N}_2^+$  の経路では、反応場に  $\text{O}$  由来活性種が生成し得ない事、気相中に酸素や  $\text{N}_2\text{O}$  となっていることなどの要因が考えられる。放電場—反応場の距離が長い条件では硝酸が抑制されており、このことは気相活性種を制御する事で、水相への固定化における、酸化と還元を制御できることを示唆した。この章では、 $\text{N}_2(\text{A})$  の定量結果から、寿命の長い活性種の寄与を明らかにした。しかしながら、他の励起した状態やイオンとの区別は難しく、明らかにされていない。今回の知見のように、活性種の違いによって生成物が変わるのであれば、今後は測定する活性種の種類を増やす必要がある。



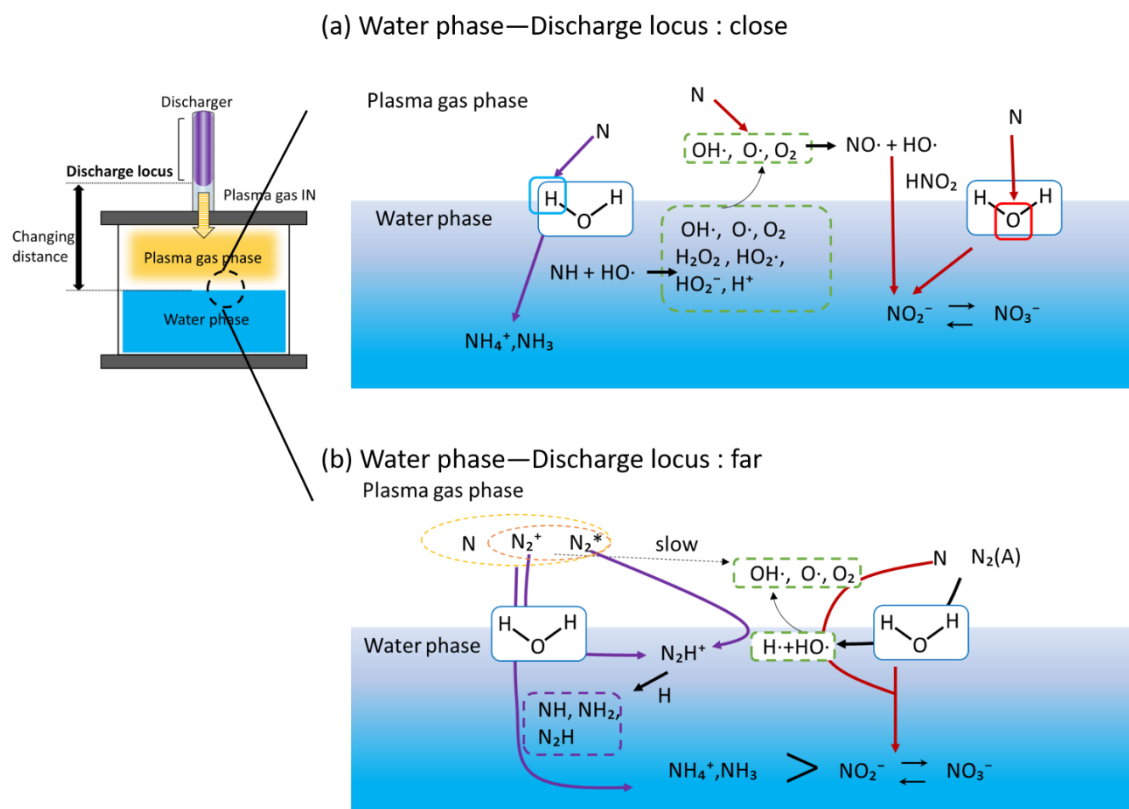


図 3-12 本研究で提案する各窒素活性種による相界面反応の機序

出典 : Tatsuya Sakakura, *et al*, *The Journal Physical Chemistry C*, **124** (17), 9401-9408 (2020)

(Reprinted with permission from The Journal Physical Chemistry C. Copyright 2020 American Chemical Society.)

### 3-4. 結言

本研究では、大気圧下で原子状窒素  $N_{\text{atom}}$  よりも寿命の長い  $N_2^*$  における相界面反応への寄与を明らかにした。準安定状態である  $N_2(A)$  に着目し、 $N_2(A)$  の密度を CRDS によって測定した。本研究で用いられる DBD による窒素プラズマの生成において、放電場（プラズマ生成場）と検出器の距離を変化させることで、 $N_2(A)$  の安定性を議論した。2章で求めた  $N_{\text{atom}}$  と比較すると、 $N_{\text{atom}}$  は距離が延びると大幅に減少するが、 $N_2(A)$  は安定的に存在した。 $N_2(A)$  が安定的に存在する反応条件下で、相界面反応を行ったところ、 $N_{\text{atom}}$  を始めとする反応と長寿命な窒素活性種を始めとする反応では、水分子との反応が明らかに異なることを示唆した。水相と放電場の距離を増加しても、水相中でアンモニアは生成し得るが、水相中での硝酸態の生成は抑制された。このことから、気相の活性種を制御する事によって、水相での還元経路をと酸化経路を制御できることを示唆した。

それらの研究成果を踏まえて、「各窒素活性種による相界面反応の機序(図 3-11)」を提案した。

参考文献

1. 馬場正昭著. 基礎量子化学. (サイエンス社, 2004).
2. Uematsu, K., Yumoto, M. & Sakai, T. Control of population of excited nitrogen molecules by mixing hydrogen in low pressure discharge. *Electrical Engineering in Japan (English translation of Denki Gakkai Ronbunshi)* **118**, 635–640 (1999).
3. Fukuchi, T. Detection of metastable excited molecules  $N_2(A\ 3\Sigma^+)$  in an atmospheric pressure nitrogen discharge by Raman scattering. *Electronics and Communications in Japan* **93**, 34–40 (2010).
4. Horikawa, Y., Kurihara, K. & Sasaki, K. Effective species in inductively coupled nitrogen plasma for silicon nitriding. *Applied Physics Express* **4**, (2011).
5. Hayakawa, R., Yoshimura, T., Ashida, A., Uehara, T. & Fujimura, N. Reaction of Si with excited nitrogen species in pure nitrogen plasma near atmospheric pressure. *Thin Solid Films* **506–507**, 423–426 (2006).
6. Fujisaki, Y. & Ishiwara, H. Damage-free and hydrogen-free nitridation of silicon substrate by nitrogen radical source. *Japanese journal of applied physics* **39**, 9–12 (2000).
7. Kamat, A. M., Copley, S. M., Segall, A. E. & Todd, J. A. Laser-sustained plasma (LSP) nitriding of titanium: A review. *Coatings* **9**, 1–22 (2019).
8. YOSHIKAWA, Y., HARA, T. & ABRAHA, P. Bright Nitriding of Tool Steels by Nitrogen Plasma. *Journal of The Surface Finishing Society of Japan* **63**, 113–117 (2012).
9. Horikawa, Y., Hayashi, T. & Sasaki, K. Transport characteristics of  $N_2(A\ 3\Sigma^+)$ ,  $N(4S^0)$ , and  $N(2D^0)$  in a remote nitrogen plasma source. *Journal of Physics: Conference Series* **441**, 1–6 (2013).
10. Hayashi, T. *et al.* Quantum chemical investigation of Si chemical dry etching by flowing  $NF_3$  into  $N_2$  downflow plasma. *Japanese Journal of Applied Physics* **51**, 1–5 (2012).
11. Kurihara, K. & Sasaki, K. *Determination of effective Nitrogen Species in Silicon Nitridation Plasma Process*. 36–39 (2014).
12. Piper, L. G. State-to-state  $N_2(A\ 3\Sigma^+)$  energy-pooling reactions. I. The formation of  $N_2(C\ 3\Pi_u)$  and the Herman infrared system. *The Journal of Chemical Physics* **88**, 231–239 (1988).
13. Piper, L. G. State-to-state  $N_2(A\ 3\Sigma^+)$  energy pooling reactions. II. The formation and quenching of  $N_2(B\ 3\Pi_g, v'=1-12)$ . *The Journal of Chemical Physics* **88**, 6911–6921 (1988).
14. Teramoto, Y., Ono, R. & Oda, T. Measurement of  $N_2A\ 3\Sigma^+$  metastable in  $N_2$  pulsed positive corona discharge with trace amounts of additives. *Journal of Physics D: Applied*

- Physics* **42**, (2009).
15. Ono, R., Tobaru, C., Teramoto, Y. & Oda, T. Laser-induced fluorescence of  $N_2(A^3\Sigma^+u)$  metastable in  $N_2$  pulsed positive corona discharge. *Plasma Sources Science and Technology* **18**, 1–7 (2009).
  16. Foissac, C. *et al.* Intracavity laser absorption spectroscopy applied to measure the absolute density and temperature of  $N_2(A^3\Sigma^+u)$  metastable molecules in a flowing  $N_2$  microwave discharge. *Journal of Physics D: Applied Physics* **33**, 2434–2441 (2000).
  17. Matsuda, S., Shimosato, H., Yumoto, M. & Sakai, T. しきい値イオン化質量分析法を用いた窒素準安定励起分子の検出 the Threshold Ionization Mass Spectrometry. *IEEJ Trans FM* **123**, 167–172 (2003).
  18. Horikawa, Y., Kurihara, K. & Sasaki, K. Absolute densities of  $N_2(A^3\Sigma^+u)$ ,  $N(4So)$ , and  $N(2Do)$  in an inductively coupled nitrogen plasma source. *Japanese Journal of Applied Physics* **49**, 1–6 (2010).
  19. Horikawa, Y., Hayashi, T. & Sasaki, K. Lifetime of molecular nitrogen at metastable  $A^3\Sigma^+u$  state in afterglow of inductively-coupled nitrogen plasma. *Japanese Journal of Applied Physics* **51**, 1–5 (2012).
  20. Stancu, G. D., Janda, M., Kaddouri, F., Lacoste, D. A. & Laux, C. O. Time-resolved CRDS measurements of the  $N_2(A^3\Sigma^+u)$  density produced by nanosecond discharges in atmospheric pressure nitrogen and air. *Journal of Physical Chemistry A* **114**, 201–208 (2010).
  21. Kawasaki, M. & Enami, S. キャビティーリングダウン分光法による微量物質検出. 289–294 (2005).
  22. Stancu, G. D., Kaddouri, F., Lacoste, D. A. & Laux, C. O. Atmospheric pressure plasma diagnostics by OES, CRDS and TALIF. *Journal of Physics D: Applied Physics* **43**, (2010).
  23. Ishikawa, K. *et al.* 5. Diagnostics of Plasma-Bio Reaction Processes by Electron Spin Resonance ( ESR ). *J Plasma Fusion Res* **93**, 246–252 (2017).
  24. Franklin, J. L. *Ion-Molecule Reactions: Volume 2*. (Springer US, 1995).

## 第4章

### 水相への紫外光照射による相界面反応 への効果

## 第4章

### 4-1. 緒言

#### 4-1-1. 反応場となる水相の水分子の状態

第2章、3章で述べたように、気相の活性種の違いによって反応経路が異なることを報告してきた。相界面反応の反応場は水相表面であることから、水相状態は気相活性種との反応に大きく影響を及ぼすことが考えられる。この章では、水相状態を変化させることで気相活性種との反応速度の向上や、反応経路の選択性について調べた。

水の状態は、複雑であり、その複雑さは水素結合による水分子同士の結合に由来する。水分子の研究は、計算科学の分野や分析化学のその場観察などによって広く研究されている<sup>1-8</sup>。Sucheolらは、表面の水素結合についてシミュレーションによって明らかにした報告を行っている。水相表面の水素結合によるネットワークの状態を、親水性と疎水性のパラメーターから独自に編み出した定量的な指標から、水素結合の状態を実証している。シミュレーションによって、水相表面の親水性は、表面水分子—水分子とバルク中の水分子同士の相互作用との競合によって構造が解明されることが示唆されており、水相表面における水素結合状態を解明した<sup>9,10</sup>。Korenobuらは、表面で水分子によって囲まれた水和電子の状態を観察した。水相への紫外光の照射などによって電子が生成されると、液体に囲まれることで準安定な構造を形成する。このような水に囲まれた電子の反応性は、水相を用いた反応において重要な因子であることから、水和電子の状態を観察している<sup>11</sup>。紫外光によって、水相表面を励起し観察したところ、水表面で電子を取り囲んだ状態を示す挙動の観測に成功し、また、表面で生じた電子は100 psの範囲内でバルク内に拡散していることを示している<sup>12</sup>。電子は水分子の水素結合ネットワークと相互作用し、OH伸縮運動に影響を及ぼすことを報告した。電解質による水の構造変化については、ホフマイスター系列のように長らく研究されてきている。ホフマイスター系列とは、水を構造化させるためのイオンの影響力を並べた系列である。このホフマイスター系列による、イオンと水素結合の関係を調べた研究などが報告されている

## 第4章

<sup>13</sup>。水相表面と気相の界面で起こる反応は、環境汚染の観点からもそのメカニズムが研究されており、大気中に浮遊する粒子と水蒸気で構成される気液界面の反応メカニズム解明においても重要である。これらの研究分野でも水相表面に存在する分子の状態や電子の状態が反応経路に深く関わっている。例えば、大気汚染については、これまで気相中での反応経路しか考えられてこなかったが、大気に存在する水蒸気中で硝酸は水表面で安定して存在するので、水相表面の硝酸が気相に影響を及ぼすことが考えられてきた

<sup>14</sup>。水相表面での硝酸は界面の水分子と水素結合によって安定化されることから界面水分子の水素結合を考えることは非常に重要である。これらの研究で報告されてきたように水分子に関わる反応は、複数の分野で幅広く研究されている。これらの研究報告で重要な指標はやはり水素結合であり、水素結合による安定性や反応系の寄与が重要である。

### 4-1-2. 本章の目的

本章の目的は、水相状態に着目し、紫外光照射による相界面反応への効果を解明する。第2章、3章では、窒素活性種によって水分子との反応経路が異なることを示唆してきた。特に、 $N_{\text{atom}}$  に比べて、 $N_2^*$  や  $N_2^+$  などの活性種は反応性が低い、水相状態に依存する別の律速段階が存在し得ることが考えられる。本章では、水相への紫外光の効果を解明していく。紫外光のエネルギー、特に 185 nm の波長を水相に照射する事で水分子は解離し、 $H\cdot$  と  $HO\cdot$  を生成する。 $N_{\text{atom}}$  のように反応性の高い活性種は直接水分子から  $H$  を引き抜くことが出来るかもしれない。 $N_2^*$  や  $N_2^+$  による水分子からの直接的に  $H$  引き抜き反応が起こりにくい場合、紫外光によって水相を予め  $H\cdot$  と  $HO\cdot$  で解離しておくことで、反応速度の向上に繋がる事が期待される。本章では、紫外光によって  $H\cdot$  と  $HO\cdot$  に解離した水相状態と紫外光照射を起こっていない状態と比較する事で紫外光の及ぼす効果を解明する。

### 4－2．実験操作

#### 4－2－1．紫外光の選定

紫外光波長の選定として、 $\text{NH}_3$  や  $\text{H}_2\text{O}$  の結合エネルギーに基づく分解波長として、172 nm、185 nm、254 nm、248 nm、280 nm、310 nm、340 nm を選択した。それぞれの選択理由として、水分子やアンモニアにおける結合エネルギーの観点からこれらの波長を用意した。実際は、各分子の極大吸収波長についても議論する必要があった。185 nm と 254nm はオゾンランプ（三共電気、6 w）で照射した。172 nm（ウシオ電機）波長と 254 nm、248 nm、280 nm、310 nm、340 nm（朝日分光、MAX-303）の波長を照射した。実際の照射距離で 185 nm と 254nm のランプ、172 nm エキシマランプの光強度をパワーメーター（THORLABS、PM100D、S120VC）で測定したところ  $4.8 \pm 0.2$  mW であった。そのため、254 nm、248 nm、280 nm、310 nm、340 nm については、機器上の光出力を制御し、パワーメーターの値が  $4.8 \pm 0.2$  mW になるように調整した。

#### 4－2－2．紫外光照射による反応系の構築

図 4-1 に示した反応器へ窒素プラズマを流入して実験を行った。放電器はこれまでと同様に内部電極にステンレス棒(SUS304)Φ3.2 mm を使用し、誘電体として石英硝子管を用い、誘電体と内部電極のギャップ長  $d = 0.65$  mm である。外部電極に Au 電極を石英管に巻き付けるような形で構成した。この外部電極の幅が放電形成領域になり、本研究では一律に 4 cm とした。放電器に窒素ガス発生装置（コフロック、M4NT-0.8-6S）で生成した窒素ガス（99.99 %）を 4 L/min で流入して放電した。この時のファンクションジェネレータの入力条件として、6 V<sub>p-p</sub>、18 kHz、正弦波に設定し、交流で放電器に印加した。反応器の中央に表面積 8.39 cm<sup>2</sup> のシャーレに 2.5ml の超純水（ $\geq 18$  MΩcm）を入れ、水相中心から放電場までの距離を 114 mm とした。第 2 章、3 章では、水相表面に直接、放電器のガス出口から垂直方向でガスを吹き付けていた。本研究では、リア



クターに窒素プラズマを流入し、リアクター内部を窒素プラズマ雰囲気で満たされる系になる。

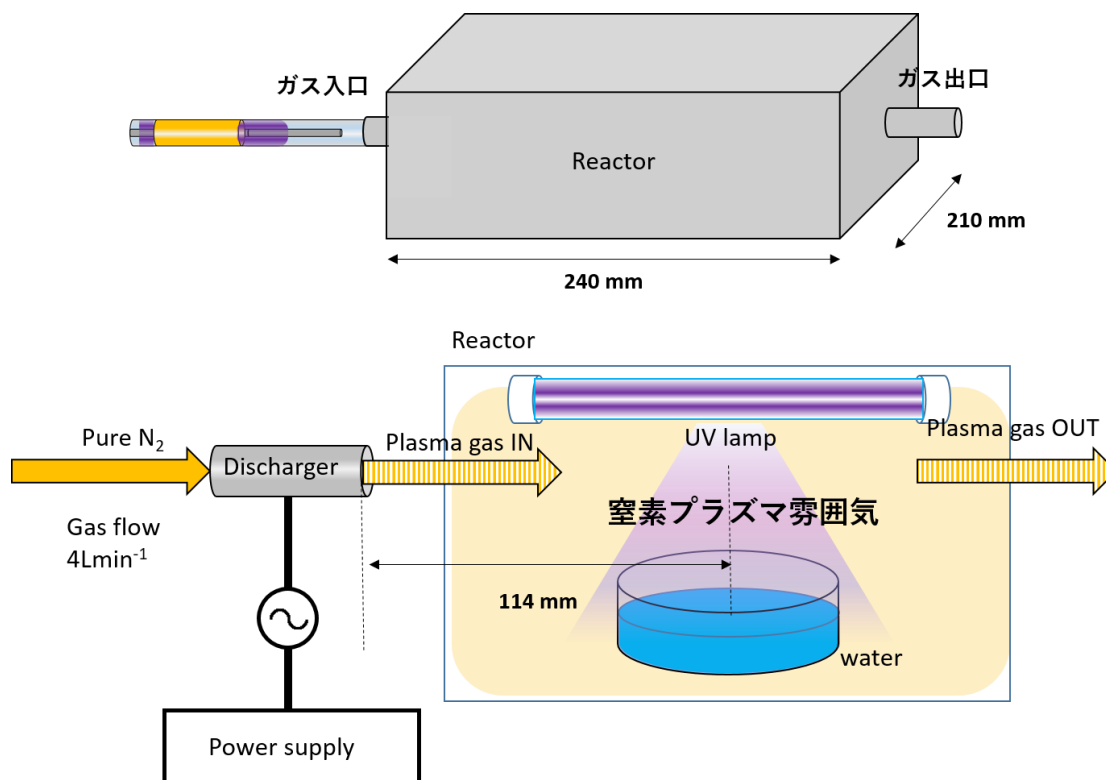


図 4-1 相界面反応器の基本構成

出典：Tatsuya Sakakura, *et al*, *Green Chem*, **20**, 627-633 (2018)(Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry)

### 4-2-3. Electron Spin Resonance (ESR)測定

H $\cdot$  と HO $\cdot$  の測定は、スピントラップ法によってラジカルを測定した。ラジカルの測定には ESR (JEOL、JES-X310)を用いて測定した。スピントラップ剤として 0.1 M 5,5-dimethyl-1-pyrroline-N-oxide (DMPO)を用いた。ESR 測定における各諸条件として、測定磁場 335  $\pm$  10 mT、時定数 0.1 s、変調幅 0.2 mT、スウィープ速度 7.5 mT/min で測定を行った。

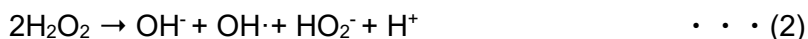
### 4－3．結果と考察

#### 4－3－1．各紫外光波長を照射したスピン濃度とアンモニア濃度の関係

水分子は、185 nm の紫外光によって解離する<sup>15,16</sup>。また、紫外光照射深度の関係から水相表面の水分子が最も解離する。



さらに、254 nm の波長光を照射する事で、過酸化水素が解離し、プロトン、ヒドロキシラジカル、水酸化イオン、ヒドロペルオキシラジカルが生成する。



これまでの先行研究によって、紫外光照射によってアンモニアが増加する報告されてきており<sup>17</sup>、紫外光による水分子の解離状態が、アンモニア生成速度の増加に寄与する事が考えられる。本章の実験系は、窒素プラズマ雰囲気であるので、 $\text{N}_{\text{atom}}$ などの寄与は少なく、プラズマ雰囲気中の主要な反応種は、寿命の長い活性種であることが想定される。しかし、いずれは  $\text{N}_2$  へと再結合してしまうことから、気相活性種と水との反応は有限であり、反応場拡大、反応速度向上が課題である。紫外光照射によって水相中で水素源を多く生成する事は、寿命の短い活性種や反応性の低い活性種にとって有益であり、反応速度の向上が見込まれる。図 4-2(a)は、相界面反応（反応時間 5 分）における水相への照射紫外光の波長とアンモニア生成量との関係を示す。 $\text{N}_2$  または  $\text{N}_2$  プラズマと水との反応によりアンモニアの合成を確認した。意外なことに若干ではあるが、 $\text{N}_2$  と水でもアンモニアを生成しているが、 $\text{N}_2$  プラズマに比べると低いので、 $\text{N}_2$  プラズマと水との反応について議論する。最も生成されたアンモニア量は、紫外光照射（185 nm および 254 nm）であることを示した。紫外光を照射していない  $\text{N}_2$  プラズマのみと、他の紫外光波長（248 nm、280 nm、310 nm、および 340 nm）を照射した条件でのアンモニウム濃度に大きな違いはないことが示された。このことから、アンモニアの合成に最も効果的に寄与するには、200 nm 以下の波長であることが考えられる。実験結果を見

ると、185 nm および 254 nm の波長で最大量のアンモニアが生成されるのに対して、248 nm では生成量が少ない。そこで各波長の紫外光照射下における水分子の状態を考察するために、スピン濃度と水相へ照射する紫外光波長との関係を示した(図 4-2(b))。ここに示すスピン濃度は、水相表面近傍に紫外光を照射したときに生成される  $\text{H}\cdot$  と  $\text{HO}\cdot$  の総スピン濃度を示す。スピン濃度が最も多くなる紫外光波長は、200 nm 以下であった。このことは、式(1)で示した 185 nm による水分子の解離状態とも一致し、スピン濃度は波長が短くなるほど増加した。185 nm における結果は、スピン濃度と  $\text{NH}_4^+$  濃度ともに高く、水分子活性種による  $\text{N}_2$  プラズマへの寄与は大きいことが分かる。スピン濃度については、172 nm での条件が最も高いが、172 nm での  $\text{NH}_4^+$  濃度は 185 nm + 254 nm に比べて低い結果となった。これは、172 nm の波長のように短波長になりすぎるとアンモニアが分解されることを示唆した<sup>18</sup>。

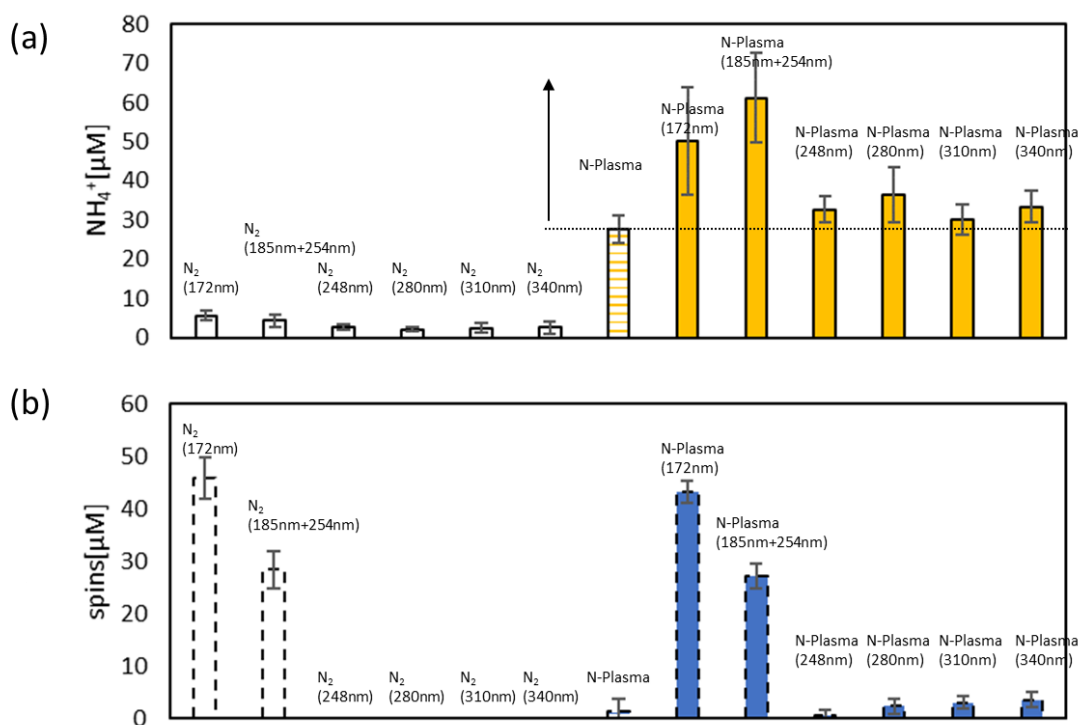


図 4-2 各波長の紫光照射を行なった相界面反応における(a) アンモニア濃度、(b) スピン濃度  
出典 : Tatsuya Sakakura, *et al*, *Green Chem*, **20**, 627-633 (2018)(Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry)

### 4-3-2. 反応時間変化におけるスピン濃度

図 4-3 は、スピン濃度と時間変化の関係を示している。水の最表面に紫外光を照射する事で、 $\text{H}\cdot$ および  $\text{HO}\cdot$ の確認された 185 nm + 254 nm の紫外光照射による時間変化の関係を調べた。この実験では、水相に DMPO が混入した状態で紫外線を照射した結果である。比較として、水相に紫外線を照射後、即座に DMPO を混入し多状態でのスピン濃度を測定したが、水分子活性種はほぼ検出できなかった。ここで想定している水分子活性種は  $\text{H}\cdot$ と  $\text{HO}\cdot$ であり、それらの寿命は非常に短い。そのために、後で DMPO を混入した条件では、水分子活性種を検出する事が出来なかった。図 4-3 より DMPO を水相に入れた状態での実験結果から、スピン濃度は時間とともに増加傾向を得た。 $\text{H}\cdot$ と  $\text{HO}\cdot$ の非常に寿命の間に、DMPO により補足できたことが示された。水分子活性種の短い寿命の間に、紫外光照射による  $\text{H}\cdot$ と  $\text{HO}\cdot$ の生成と再結合が繰り返され、その際に DMPO によって補足される事で相対的に増加したのではないかと考えられる。また、UV 照射 (254nm) では、過酸化水素→ $\text{HO}\cdot$  生成も考えられるので、 $\text{HO}\cdot$  生成経路が増えたことも水分子活性種の増加に影響したのではないかと考えた。図 4-3 の紫外照射時間とスピン濃度の関係から、水分子活性種は紫外線を照射し続けることで増加傾向を示した。しかしながら、紫外光照射によるスピン濃度の増加傾向は次第に緩やかになり、20 分ぐらいから飽和状態にあった。スピンの生成速度が低下した理由として、紫外光照射深度が影響していると考えられる。紫外光が水相表面付近のみ到達し、バルク中の水分子へエネルギーを与えることが出来ず、ラジカルの生成は水相表面のみで存在したのではないかと考えられる。このことから、スピンの生成は、紫外光照射の範囲や照射震度に依存する事が示唆された。紫外光照射時間を増加したことで、DMPO によるラジカルの補足量が増加した。この結果から、水相へ紫外光を照射し続ける事で、水相中には水分子活性種が相対的に増加傾向を示す可能性が示された。

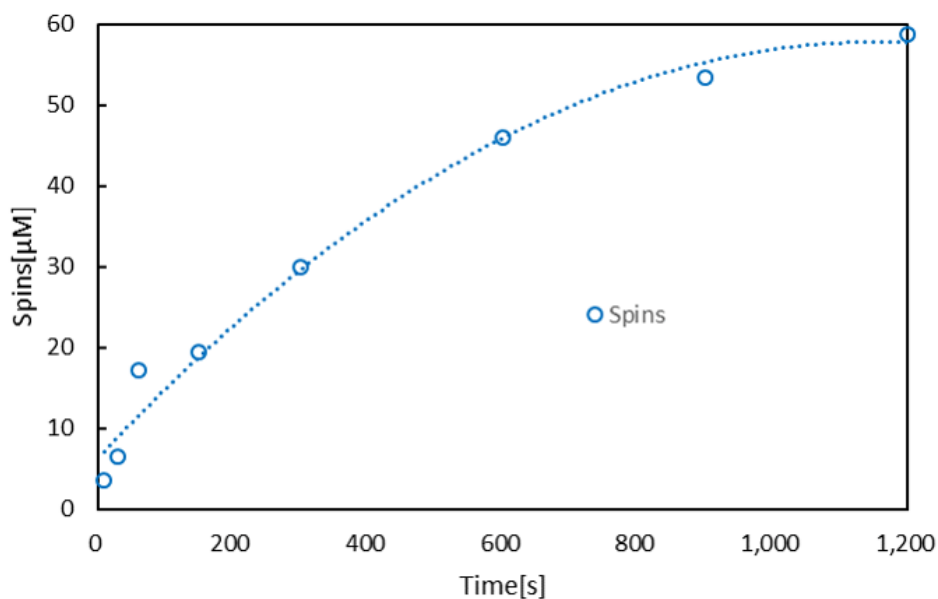


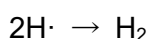
図 4-3 水相表面に紫外光を照射した時間とスピン濃度の関係

出典：Tatsuya Sakakura, *et al*, *Green Chem*, **20**, 627-633 (2018)(Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry)

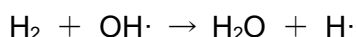
スピン濃度と  $\text{NH}_4^+$  濃度における時間変化の関係を図 4-4 に示す。  $\text{N}_2$  プラズマのみの反応（三角形）と紫外光 UV（185 nm + 254 nm）+  $\text{N}_2$  プラズマ（四角）の反応で比較した。どちらの反応も時間とともに増加傾向であるが、反応時間 5 分では、紫外光を照射した条件によって得られる結果は、 $\text{N}_2$  プラズマのみと比較して 2 倍以上の値を示した。  $\text{N}_2$  プラズマのみによって生成される反応は 2 章 3 章でも述べてきたように、水分子との直接的な反応系であり、 $\text{N}_2\text{-plasma} + \text{nH}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{by-Products}$  (NOH、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2$ 、OH、 $\text{H}\cdot$ 、 $\text{HO}\cdot$  など) の反応によって進行する。アンモニアの生成経路は窒素活性種によって生成された水分子活性種と多段階的に反応する事で生成され得る (3 章参照)。一方で、紫外光照射によって 2 倍以上の  $\text{NH}_4^+$  濃度を示した結果は、紫外光によって生成した水分子活性種の寄与が大きいと考えられる。窒素活性種によって生成する  $\text{H}\cdot$  や  $\text{HO}\cdot$  に加え、紫外光によって  $\text{H}\cdot$  や  $\text{HO}\cdot$  の活性種をさらに生成することで、水相には水素源が豊富に存在する。このことから、窒素活性種は水分子活性種と容

## 第4章

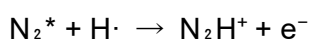
易に反応すると予想される。このことは、図 4-4 のスピンの濃度の結果より示されている。短時間（30 秒以内）では、プラズマのみによる  $\text{NH}_4^+$  濃度と  $\text{UV} + \text{N}_2$  プラズマとの反応に大きな違いがない。短時間におけるスピン濃度（青丸）に着目すると、スピン濃度が低いため、反応系に優位に働くほどの水分子活性種が生成されていないことが示された。したがって、短時間では紫外光の効果を得られないことが分かった。紫外光の効果は 1 分を過ぎると顕著に表れてきており、この範囲内で生成されるスピン濃度が反応系に有効な濃度であることが示された。紫外光の効果を得られる条件では、水分子から直接  $\text{H}$  を抽出する反応系と解離した  $\text{H}$  と速やかに反応する系が混在する事になる。興味深い点としては、 $\text{UV} + \text{N}_2$  プラズマによって生成される  $\text{NH}_4^+$  濃度は、プラズマのみによって生成される  $\text{NH}_4^+$  濃度とスピン濃度を加算した値に近い結果となった。紫外光照射によって生成されるスピン量がアンモニア生成に使用されることは明らかである。スピン濃度の関係から、水分子活性種と窒素活性種と反応しやすくなったと考えた。また、紫外光によって  $\text{H}\cdot$  が豊富になったことも考えられる。紫外照射によって生成された  $\text{H}\cdot$  は寿命が非常に短く、再結合して水素を形成する。

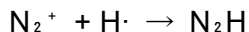


$\text{HO}\cdot$  は  $\text{H}_2$  によって還元し水分子と共に  $\text{H}\cdot$  が生成される<sup>19</sup>。



これらの  $\text{H}\cdot$  生成サイクルの関係は、窒素活性種と反応するのに十分な  $\text{H}\cdot$  が存在する可能性がある事を示した。反応場に  $\text{H}\cdot$  が豊富に存在する場合、窒素活性種は  $\text{H}\cdot$  と反応して  $\text{NH}$  もしくは  $\text{N}_2\text{H}$  となり、水相に溶存したと考えられる。特に  $\text{N}_2^*$  や  $\text{N}_2^+$  は直接水分子と反応するよりも  $\text{H}\cdot$  との反応が進行しやすいのではないかと考察し、アンモニアを生成する上では、 $\text{H}\cdot$  濃度が重要になってくると考えられる。





したがって、紫外光を照射し水相に大量の  $\text{H}\cdot$  が存在する反応場では、反応性が高い  $\text{N}_{\text{atom}}$  だけでなく、それよりも反応性が低い（もしくは反応していなかった）窒素活性種も、相界面反応における反応種に十分になり得る事が示唆され、このことがアンモニア生成速度の向上に繋がったと考察した。

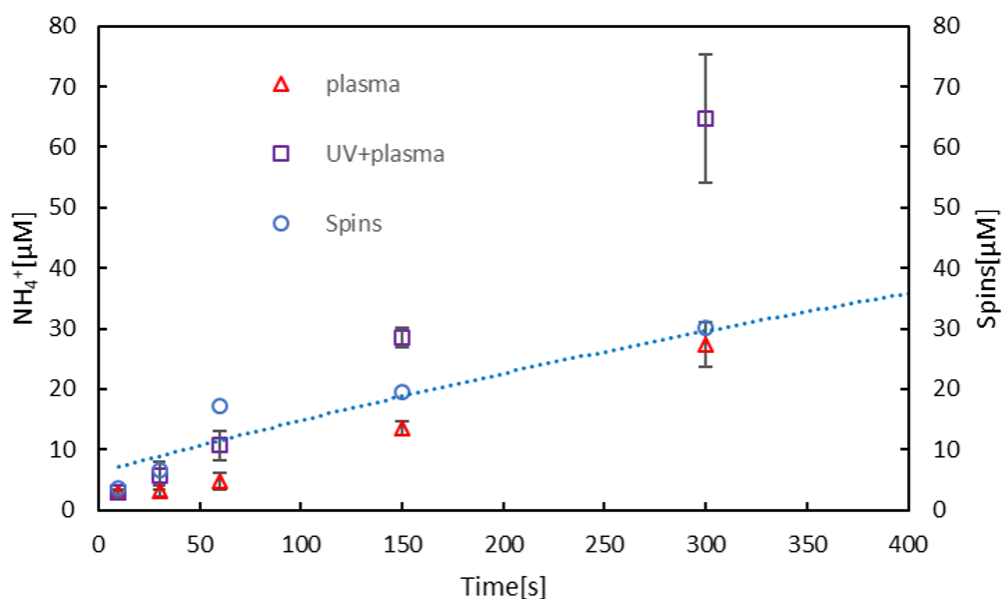


図 4-4 水相表面への紫外光（185 nm + 254 nm）照射した相界面反応時間とアンモニア生成量および総スピン数の関係

出典：Tatsuya Sakakura, *et al*, *Green Chem*, **20**, 627-633 (2018)(Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry)

### 4-3-3. 事前紫外光照射効果

図4-5は、紫外光照射方法について検討した模式図を示す。(A)は $\text{N}_2$ プラズマ、(B)はUV +  $\text{N}_2$ プラズマ、(C)はあらかじめ紫外光のみを水相に照射、その後紫外光照射しながら $\text{N}_2$ プラズマによる反応を行った。 $\text{N}_2$ プラズマとの反応の前に紫外光を照射し、事前紫外光照射の検討を行った。図4-3によるスピン濃度と反応時間の関係から20分ではスピン濃度が飽和した結果をもとに、事前紫外光の照射時間を20分とした。

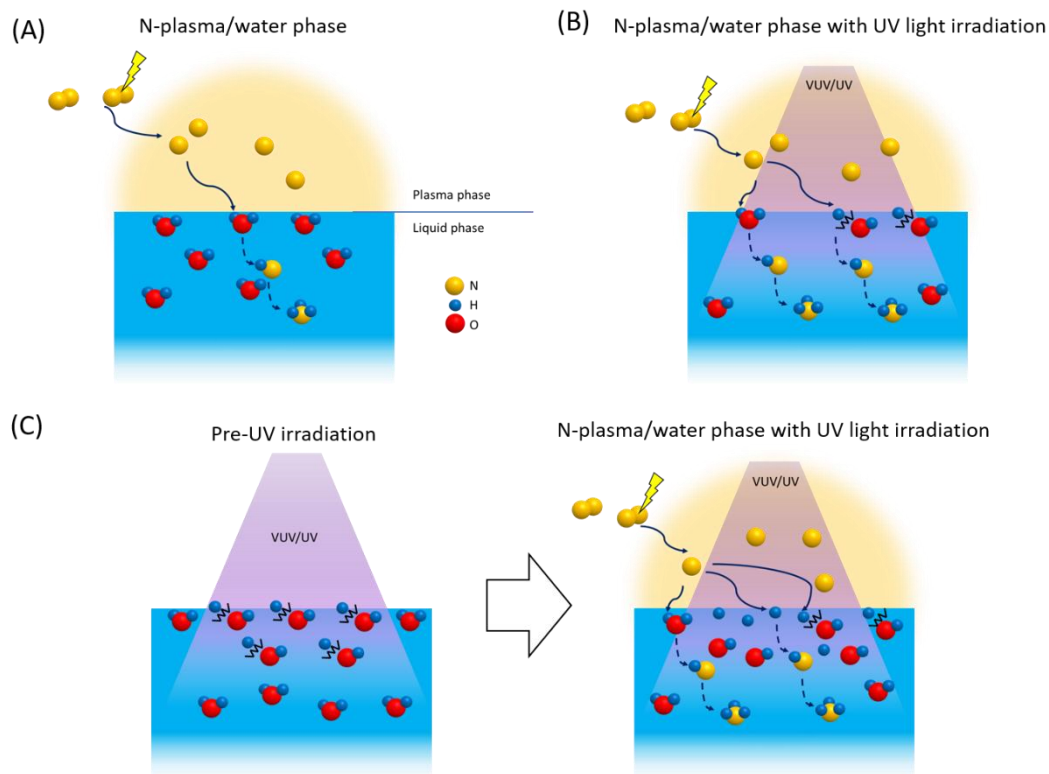


図 4-5  $\text{N}_2$  プラズマ/水の相界面反応場の 3 通りの形成の模式図

- (A) 紫外光照射なしの  $\text{N}_2$  プラズマ/水相での界面反応
- (B) 紫外光照射による  $\text{N}_2$  プラズマ/水相での界面反応
- (C) 事前紫外光照射 →  $\text{N}_2$  プラズマ/水相での界面反応

出典 : Tatsuya Sakakura, *et al*, *Green Chem*, **20**, 627-633 (2018)(Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry)



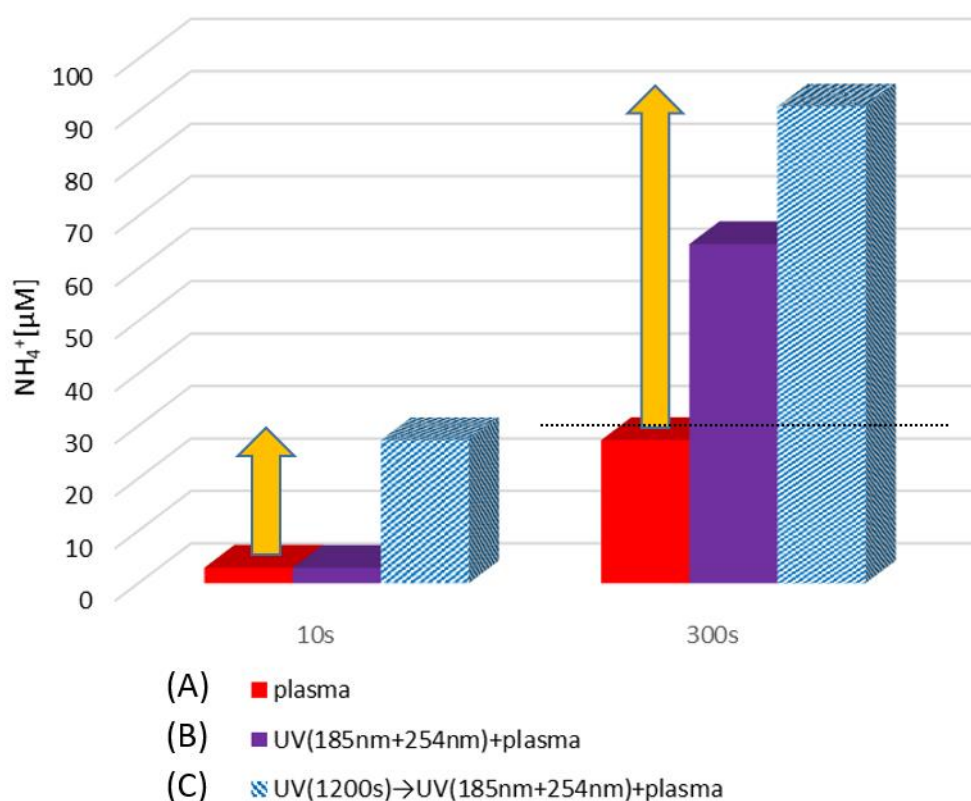


図 4-6 相界面反応時間（10 秒と 5 分）における事前紫外光照射の効果

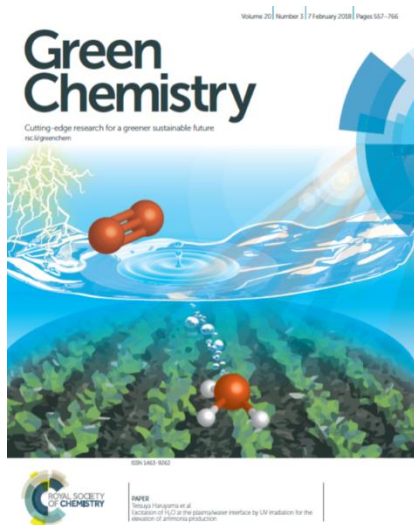
図4-6に紫外光照射効果を示す。この時 $N_2$ プラズマとの反応時間を10秒と5分で比較を行った。短時間の反応（10秒）では、(A) $N_2$ プラズマのみの反応と(B)UV +  $N_2$ プラズマの反応に $NH_4^+$ 濃度の生成に差はなかった。一方で、(C)事前紫外光照射によって $NH_4^+$ 濃度は増加した。図4-3から、20分反応した時のスピン濃度は約 $50\mu$ であり、 $NH_4^+$ 濃度の増加に十分に使用されたことを示唆した。実際の $NH_4^+$ 濃度の増加は約 $25\mu M$ であり、これはスピン濃度の半分が使用されることを意味する。活性化窒素種が短時間でスピン濃度の全量と十分に反応しなかった理由として、短時間で生成された窒素活性種の量に依存すると考えられる。わずか10秒の放電によって生成された活性化窒素種の量ではあるが、水相状態中は事前紫外光照射によって水分子活性種が既に豊富に存在するた

## 第4章

め、反応量が増加したと考えられる。また、(A)と(B)で差が出なかった理由として、スピン濃度の時間変化による結果から、短時間においてスピン濃度の生成は少なく、アンモニア生成に寄与しなかったと考えられる。短時間では、プラズマのみとUV+プラズマの生成量が同じであることから、活性化窒素種と水分子の直接的な反応が主経路であったと考えられる。反応時間5分では、 $\text{NH}_4^+$ 濃度の増加分にはスピン濃度の影響が大きいことが示された。5分の反応では、 $\text{N}_2$ プラズマのみではわずかに約 $30\mu\text{M}$ だった。反応条件(B)と(C)では、紫外光照射時間によって生成するスピン濃度の関係は如実に表れており、紫外光照射時間が長い(C)の条件が最も $\text{NH}_4^+$ 濃度が増加した。結果として(C)の条件の値に着目すると、20分間の紫外光照射によって生成されたスピン濃度は約 $50\mu\text{M}$ であり、 $\text{N}_2$ プラズマのみで生成した約 $30\mu\text{M}$ を足し合わせた $80\mu\text{M}$ に近い値となった。数字の面では、たまたま似たような値が得られたが、スピン濃度の増加による影響は大きい事を十分に示すことが出来た。相界面反応における律速段階は、2章、3章の水相表面に垂直に直接プラズマを吹き付ける実験系では気相側にあり、気相活性種に依存すると考えられた。プラズマの放出口は水面から1 cm上にあり、生成された窒素活性種が速やかに水分子と反応することが出来た。実際に、 $\text{N}_{\text{atom}}$ が豊富に存在する条件下で、紫外光を照射しても効果を得られなかったことから窒素活性種の生成が相界面反応の律速段階であると考えられる。本章で行われた実験系は、 $\text{N}_2$ プラズマ雰囲気であり、雰囲気中に占める窒素活性種の割合は寿命の長い活性種が占める事が考えられた。 $\text{N}_2$ プラズマ雰囲気における相界面反応の律速段階は水相状態であり、紫外光照射によって水分子活性種を増加させることで、反応速度が向上した。本章で得た相界面反応速度の向上の知見を活かすには、放電場と反応場の距離に依存して寿命の短い窒素活性種の量が減少してしまう事を克服し、かつ反応場面積を増大出来る反応場の形成実現が期待される。

#### 4-4. 結言

本研究では、 $\text{N}_2$  プラズマ雰囲気中でもアンモニアが生成し得ることを確認し、紫外光照射の影響を解明した。 $\text{N}_2$  プラズマ雰囲気中に占める活性種は寿命の長い  $\text{N}_2^+$  などが想定される一方、相界面反応の向上は見込めなかったが、紫外光を照射により反応速度が向上した。紫外光のエネルギーによって水分子が解離し、それらの濃度であるスピンを定量的に測定する事で、紫外光による効果を明らかにした。スピン濃度の増加は、 $\text{N}_2$  プラズマ雰囲気と水相の反応を向上し、また事前に紫外光を照射する事でさらに反応が向上した。活性化窒素種と反応する  $\text{H}\cdot$  の量は重要であり、 $\text{H}\cdot$  の存在が影響したことを示唆した。 $\text{N}_2$  プラズマ雰囲気中での反応は、水相の状態に依存し、反応場を増大する上では水相状態も重要であることを示した。以上より、 $\text{N}_2$  プラズマ雰囲気中における紫外光照射効果を解明した<sup>20</sup>。



出典 : Tatsuya Sakakura, *et al*, *Green Chem*, **20**, 627-633 (2018) (Front cover)(Editor's choice) )(Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry)

参考文献

1. Caupin, F. *et al.* Comment on ‘maxima in the thermodynamic response and correlation functions of deeply supercooled water’. *Science* **360**, 1589–1593 (2018).
2. Marx, D. Throwing Tetrahedral Dice. *Science* **303**, 634–637 (2004).
3. Zhang, Y. & Cremer, P. S. Interactions between macromolecules and ions: the Hofmeister series. *Current Opinion in Chemical Biology* **10**, 658–663 (2006).
4. Luc, W., Jiang, Z., Chen, J. G. & Jiao, F. Role of Surface Oxophilicity in Copper-Catalyzed Water Dissociation. *ACS Catalysis* **8**, 9327–9333 (2018).
5. Stiopkin, I. V. *et al.* Hydrogen bonding at the water surface revealed by isotopic dilution spectroscopy. *Nature* **474**, 192–195 (2011).
6. Hernández, F. J. *et al.* Trapped Hydronium Radical Produced by Ultraviolet Excitation of Substituted Aromatic Molecule. *Journal of Physical Chemistry A* **119**, 12730–12735 (2015).
7. Dettori, R. *et al.* Simulating Energy Relaxation in Pump-Probe Vibrational Spectroscopy of Hydrogen-Bonded Liquids. *Journal of Chemical Theory and Computation* **13**, 1284–1292 (2017).
8. Campo, M. G. & Grigera, J. R. Classical molecular-dynamics simulation of the hydroxyl radical in water. *Journal of Chemical Physics* **123**, 1–6 (2005).
9. Shin, S. & Willard, A. P. Three-Body Hydrogen Bond Defects Contribute Significantly to the Dielectric Properties of the Liquid Water-Vapor Interface. *Journal of Physical Chemistry Letters* **9**, 1649–1654 (2018).
10. Shin, S. & Willard, A. P. Water’s Interfacial Hydrogen Bonding Structure Reveals the Effective Strength of Surface–Water Interactions. *The Journal of Physical Chemistry B* **122**, 6781–6789 (2018).
11. Luckhaus, D., Yamamoto, Y. ichi, Suzuki, T. & Signorell, R. Genuine binding energy of the hydrated electron. *Science Advances* **3**, 1–6 (2017).
12. Matsuzaki, K. *et al.* Partially Hydrated Electrons at the Air/Water Interface Observed by UV-Excited Time-Resolved Heterodyne-Detected Vibrational Sum Frequency Generation Spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society* **138**, 7551–7557 (2016).
13. Nihonyanagi, S., Yamaguchi, S. & Tahara, T. Counterion effect on interfacial water at charged interfaces and its relevance to the hofmeister series. *Journal of the American Chemical Society* **136**, 6155–6158 (2014).
14. Kumar, M., Zhong, J., Zeng, X. C. & Francisco, J. S. Reaction of Criegee Intermediate with Nitric Acid at the Air-Water Interface. *Journal of the American Chemical Society* **140**, 4913–4921 (2018).
15. Kutschera, K., Börnick, H. & Worch, E. Photoinitiated oxidation of geosmin and 2-methylisoborneol by irradiation with 254 nm and 185 nm UV light. *Water Research* **43**,

- 2224–2232 (2009).
16. Li, M. *et al.* VUV/UV/Chlorine as an Enhanced Advanced Oxidation Process for Organic Pollutant Removal from Water: Assessment with a Novel Mini-Fluidic VUV/UV Photoreaction System (MVPS). *Environmental Science and Technology* **50**, 5849–5856 (2016).
  17. Haruyama, T. *et al.* Non-catalyzed one-step synthesis of ammonia from atmospheric air and water. *Green Chem* **18**, 4536–4541 (2016).
  18. Takeyama, A. *et al.* Non-Catalytic deNO<sub>x</sub> Using Activated Ammonia Generated by Vacuum Ultra Violet. in *2013 The Japan Society of Mechanical Engineers* 1–5 (2013).
  19. Ohsawa, I. *et al.* Hydrogen acts as a therapeutic antioxidant by selectively reducing cytotoxic oxygen radicals. *Nature medicine* **13**, 688–94 (2007).
  20. Sakakura, T. *et al.* Excitation of H<sub>2</sub>O at the plasma/water interface by UV irradiation for the elevation of ammonia production. *Green Chemistry* **20**, 627–633 (2018).

## 第5章

相界面反応で水相中に生成する  
アンモニア態窒素または硝酸態窒素の  
化学工学的な選択制御

### 5-1. 緒言

#### 5-1-1. はじめに

アンモニアの合成を行うハーバー法は事業化されて 100 余年が経ち、また、生物学的な窒素固定の研究や、電気的な方法など、数多くの分野で研究されてきた。前章で述べてきたようにアンモニアは、農業用肥料や、工場やディーゼルエンジンの廃棄脱硝用として用いられる重要な化学物質である。同じく窒素化合物である硝酸も重要な窒素源であり、窒素量の多い硝酸アンモニウムによる肥料としての用途や、酸化力が強く、様々な金属と反応できる硝酸の特性により、火薬や染料の原料となり、ナイロンやポリウレタンの原料の他には、アルミ電解コンデンサ、医薬品中間体、アニリン製造原料などに用いられ、高純度であれば半導体洗浄用に用いられる<sup>1</sup>。現在、硝酸の工業製造は、オストワルト法が広く用いられている。ハーバー・ボッシュ法 ( $\text{N}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{NH}_3$ ) や、オストワルト法 ( $\text{NH}_3 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ) の最終的な化学式は、一見シンプルに見えるが、実際には工業化にあたって克服する必要があった複数の律速段階がある。例えば、ハーバー・ボッシュ法の律速段階である素反応は  $\text{N}_2 \rightarrow 2\text{N}$ 、 $\text{N} + \text{H} \rightarrow \text{NH}$  の触媒上の反応であるので、触媒の開発が研究されている<sup>2-13</sup>。オストワルト法では、律速段階である素反応は  $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$  とされており<sup>14</sup>、水溶液中における亜硝酸の挙動は非常に重要である。この例のように、工業的な化学プロセスでは、素反応を注視し、反応の律速段階を克服する事で、プロセス全体の効率向上が期待できる。

本研究の主題である相界面反応の研究成果を活かす最終目的は、その産業技術化であり、その形態のひとつとして、オンサイト製造への適用が挙げられる。ハーバー法によるアンモニア製造の代替法とするのではなく、相界面反応によるアドバンテージを理解した上で、得意な実用方途があると考えている。まず、利点として挙げられる点は、中小規模の製造を可能にし得ると考えられることである。また、相界面反応は、常温常圧の反応系であり、コンビナート化も不要であるので、製造プロセスの発停が容易(自在)

に出来得る。このことは、中小規模生産ひいてはオンデマンド生産に適合出来得ると考えられる。よる生産は **ON** と **OFF** を自在に操作できると言った利点もあり、必要量の生産が見込まれる。これらのアドバンテージを得られる最大の理由は、原料製造や熱源・排熱利用などのコンビナート化が不要で、原料である大気と水はその場で調達できることが挙げられる。

本章では、相界面反応の更なるアドバンテージを具備することを企図して、窒素固定反応における酸化経路と還元経路との選択制御を化学工学的な視点で検討した。還元経路によってアンモニアを、酸化経路によって硝酸を制御する事が出来れば、工業的にも重要な意味を持つ新たな化学プロセスになると考えられる。アンモニアの使用用途は、**80 %**が農業用肥料であり、**18 %**が工業用に用いられている。アンモニア水としては、農業用肥料として **1-5 %**アンモニア濃度、脱硝用として**~25%**のアンモニア濃度が利用されている。硝酸についても前述したように工業的な価値は大きい。酸化経路、還元経路を制御する事で、目的に応じた窒素化合物をその場で製造できるのであれば、中小規模によるオンサイト生産の価値も上がる。**2 章、3 章**では、窒素活性種の制御によって酸化経路、還元経路の制御を示唆しており、放電形態、水相状態をコントロールする事により、酸化還元経路の制御は十分に可能である。そのためには、あらゆる条件における素反応の情報を多く集めることが重要であり、多くの情報は今後の相界面反応の制御に役立つことが出来る。本章では、プロセスを通し水相と気相の両方の観点から、以下、**5-1-2**と**5-1-3**の二通りの着眼によって、相界面反応プロセスにおける硝酸の抑制を試みた。

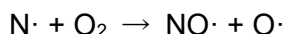
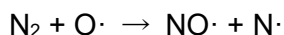
### **5-1-2. 硝酸の抑制—気相条件による検討—**

窒素分子の結合エネルギーは、**945 kJ/mol** に対して、酸素分子の結合エネルギーは**498 kJ/mol** であることから、酸素分子の方が窒素分子の結合より切れやすい。窒素分子



## 第 5 章

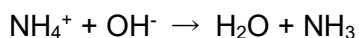
や酸素分子は 200 nm 以下の波長の光を吸収するが、特に酸素分子は 240 nm 付近まで吸収するため紫外光エネルギーによっても解離することができる。このことから、気相における酸素の挙動について考える必要がある<sup>15,16</sup>。実際に、本研究の放電による発光は、250 nm 付近の波長を検出しており、放電による発光によって気相中にある酸素が解離している可能性もある。酸素が気相中に存在する事で、放電によって生成された窒素活性種と反応する事が考えられ、酸素の存在によって窒素活性種が消費されたことになる。気相中では以下の反応が行われる<sup>17</sup>。



上式のように、気相中で酸素と窒素活性種が反応する事で、硝酸の生成を促進している可能性がある。気相中の酸素の検討は重要であることから、気相中の酸素抑制により、相界面反応で硝酸が抑制されるか検討する必要がある。

### 5-1-3. 硝酸、アンモニアの分離—水相条件およびアンモニアストリッピング法の検討—

水相条件の検討としては、イオン強度、水量変化、pH 変化など挙げられる。本章では pH 変化による議論を行った。pH 変化を利用した化学工学的なプロセスとしてアンモニアストリッピング法がある<sup>18-21</sup>。アンモニアの化学的な性質に着目して、高純度なアンモニア水が回収可能であり、濃度の高いアンモニアは、高温の蒸気に触れることで、気体としてアンモニアが蒸発する特性を利用してアンモニア水を回収している。またアンモニアの平衡（下式）関係から、アルカリ性にする事で、アンモニアが大気に放出されることを利用している。



このアンモニアストリッピング法を相界面反応に利用する事で、アンモニアのみを分離

回収できるのではないかと考えられる。アンモニアストリッピング法では、アンモニアを蒸発するために熱源が必要である。相界面反応では、放電によって気体が熱せられているので、熱源が不要であり、水温と pH を操作する事で、アンモニアストリッピング法への応用が期待される。

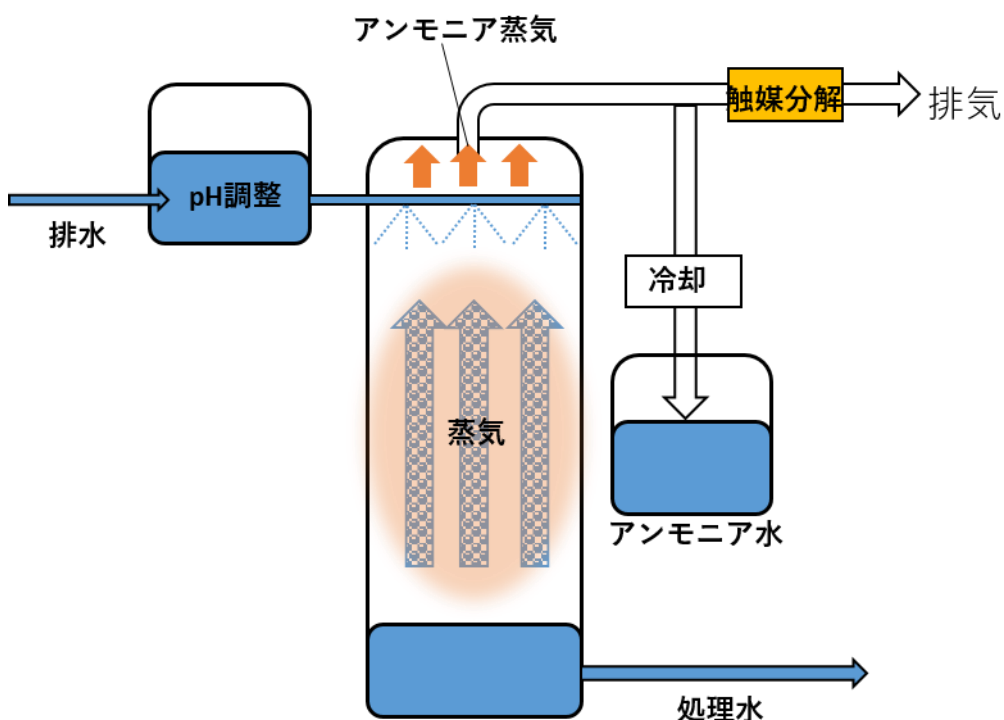


図 5-1 アンモニアストリッピング法の模式図

#### 5-1-4. 本章の目的

本章では、相界面反応における酸化還元経路の選択制御を目的として、水相と気相の両方向からアプローチして行った。アンモニアの選択性の向上を目指し、水相と気相の条件を制御する事で硝酸の抑制を試みた。水相は pH 変化による相界面反応の検討を行い、pH を明らかにする。また、アンモニアストリッピング法への応用の検討を行い、

## 第 5 章

アンモニアの分離検討を行う。気相では、硝酸生成に起因すると予測される気相中の酸素分子について検討を行う。気相中の酸素分子の存在の影響を解明する事で、硝酸を抑制し、アンモニア生成を促進させることを目的とする。

### 5-2. 実験操作

#### 5-2-1. 放電前後の電極表面状態の XPS による電極の評価

放電器の内部金属電極の表面状態の分析はX-ray photoelectron spectroscopy (XPS)測定により電極評価を行った。本実験で用いたステンレス鋼SUS304のFeについて測定した。放電前後の比較を行うため、放電前後の電極を研磨した状態と、放電を60分行った状態のものと比較した。

#### 5-2-2. 放電による気相の発光スペクトル

放電場における酸素の影響を発光スペクトルにより確認した。放電器に流入する気体中の酸素の影響を確認するため、窒素発生機で製造した窒素（99.99 %）と高純度窒素ガス（>99.99995 %）に対して放電を行い、その時の発光を測定した。

#### 5-2-3. 気相中酸素の抑制

気相中に存在する酸素の影響の調べるために、反応場における酸素濃度を減少していた。直径9 cmのシャーレに超純水（ $\geq 18 \text{ M}\Omega\text{cm}$ ）を10 mlを入れた反応場を用意し、水面の上1 cmに放電器のガス出口が来るように放電器を設置した。水面—放電場の距離は4 cmで統一した。高純度窒素ガス（>99.99995 %）を放電器に流入し、反応時間は5分、6 V<sub>p-p</sub>、20 kHzで印加した。酸素の影響を比較するために、3つの状態で比較した。1つ目は大気の状態（酸素濃度20 %）として測定した。次に、グローブボックス中で反応を行い、その時の酸素濃度は50～100 ppmの状態である。3つ目は、反応場であるシャーレ自体を反応容器に入れ、高純度窒素ガス（>99.99995 %）を流入する事で、酸素を除いた状態である。

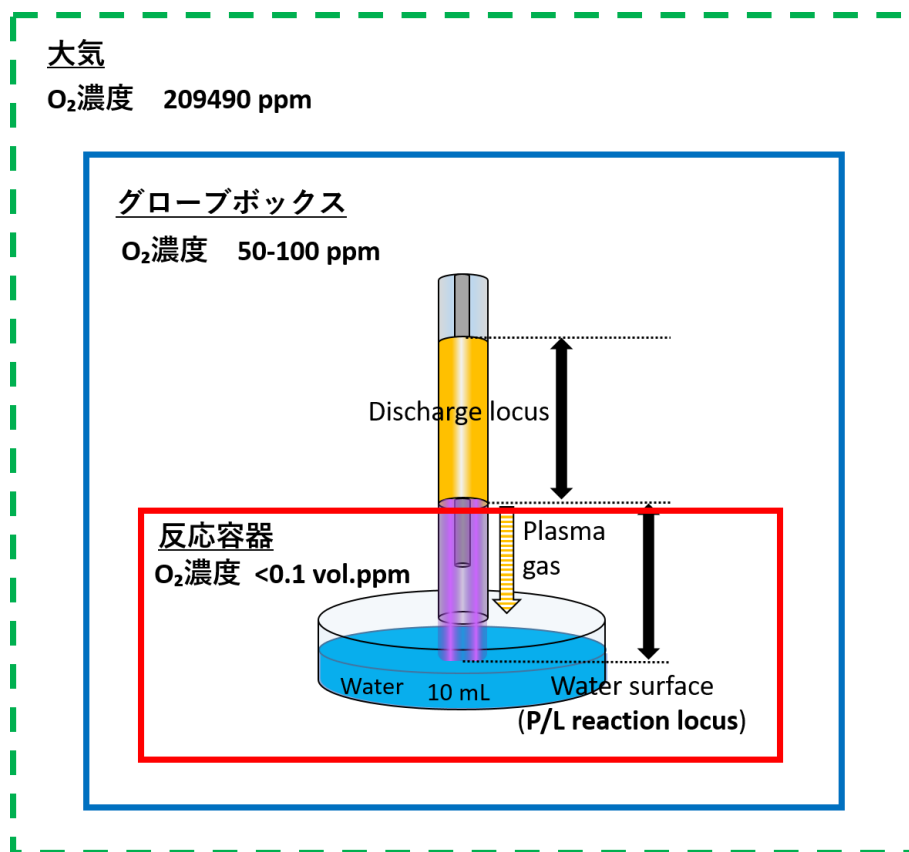


図 5-2 相界面反応場の嫌気状態形成の違い（大気、グローブボックス内、反応容器内の実験系における模式図

#### 5-2-4. pH 変化における相界面反応

反応系における pH 変化について、1 M HCl 溶液と 1 M NaOH 溶液で pH を調整した。実験系は全てグローブボックス内（酸素濃度を 50～100 ppm）で反応を行った。放電器へ高純度窒素ガス（>99.99995 %）を流入し、放電器のガス出口は水面から垂直方向に 1 cm 上になるよう設置した。放電場と水面距離は 4 cm で統一した。水相条件の検討として pH 変化とともに、水量について検討し、PTFE 製直径 3 cm のシャーレに超純水（ $\geq 18 \text{ M}\Omega\text{cm}$ ）を 3 ml、PTFE 製直径 9 cm のシャーレに超純水（ $\geq 18 \text{ M}\Omega\text{cm}$ ）を 30 ml 入れた 2 つの条件で比較した。放電器に 6 V<sub>p-p</sub>、20 kHz の交流正弦波を印加し、放電によって形成した気相による反応を 5 分間行った。

## 5-2-5. 相界面反応トラップセル

アンモニアストリッピング法への応用展開を考慮し、pH 変化の結果を参考に、トラップセルを構築した。リアクターとトラップ間は、10 cm の流路で繋がれている。また、放電によって得られる熱をそのまま利用しやすいように、放電器のガス出口は水相中の中にある。そのため、測定条件の都合上、ガス出口から放電場までの距離は 8 cm 程である。放電器に 6 V<sub>p-p</sub>、20 kHz の交流正弦波を印加し、放電によって形成した気相による反応を 5 分間行った。リアクター側とトラップ側で窒素化合物の状態を確認は、イオンロマトグラフィーによって検出したが、カラムの pH による影響を考慮し、pH3~pH12 までの範囲で条件を振った。リアクターの水量は 10 ml、トラップの水量は 20 ml とし実験を行った。リアクター側とトラップ側で窒素化合物についての検討後は、リアクターとトラップ共に水量 20 ml とし、リアクター側を 0.001 M NaOH、トラップ側を 0.001M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> としてリアクターとトラップがそれぞれ水の状態と比較して実験を行った。

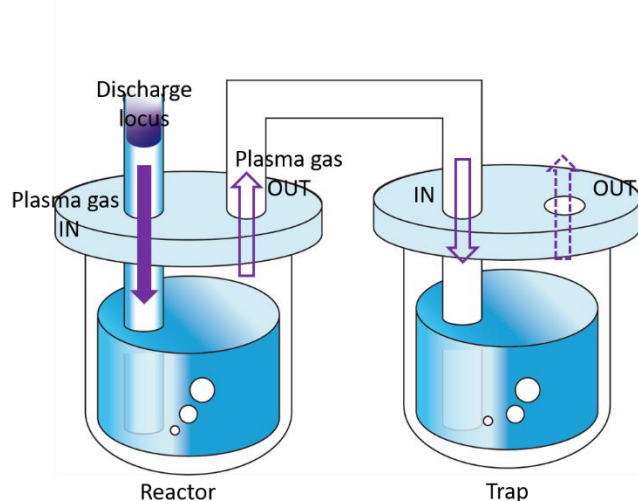


図 5-3 相界面反応におけるアンモニアストリッピングを行うための試作リアクター・トラップセル

出典 : Tatsuya Sakakura, *et al*, *Electrochemistry*, **88(3)**, 190-194 (2020) (Reproduced by permission of The Electrochemical Society of Japan)

## 5-3. 結果と考察

## 5-3-1. 放電場における酸素の影響

放電場における酸素の影響について、放電前後の電極表面の物性分析と、発光スペクトル解析のそれぞれの結果から考察した。放電後の内部電極の変化について、XPS で確認した。この時放電に流した窒素ガス濃度は 99.99 % であり、放電中を流れる気体には少量の酸素が含まれていると考えられた。XPS による表面構造の変化では、放電後における内部電極の変化が表れており、その結果を図 5-4 に示す。

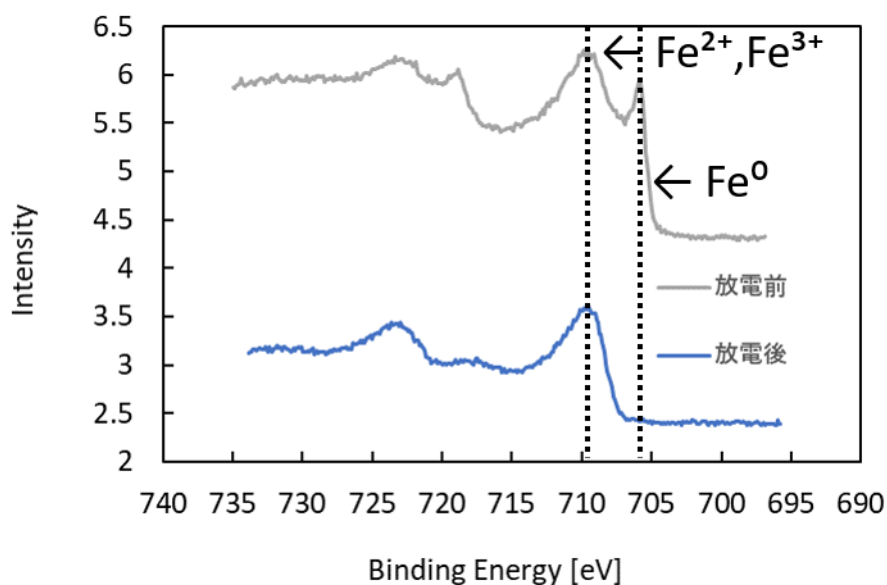


図 5-4 内部電極の Fe2p の XPS スペクトル

内部電極を研磨した状態（放電前）と 60 分間放電を続けた状態（放電後）で比較した結果、放電前における Fe の 0 価が放電後は確認できなかった。Fe の 2 価、3 価が放電前後で確認されていることから、酸化鉄になっていると考えられる。放電後の電極の色は、黒くくすんでいることから放電後における電極の金属種は反応していることが考えられる。内部電極の窒化や酸化については、気相活性種に深く関わってくると考え

られる。金属が触媒能として働く可能性もあり、内部電極の構造は非常に重要な要素である。今後の課題として、内部電極による活性種の変化について解明する必要がある。

XPS によって放電後の内部電極の変化は明確であった。放電場における酸素の影響をより明確にするために発光スペクトルによる確認も行った。その結果を図 5-5 に示す。

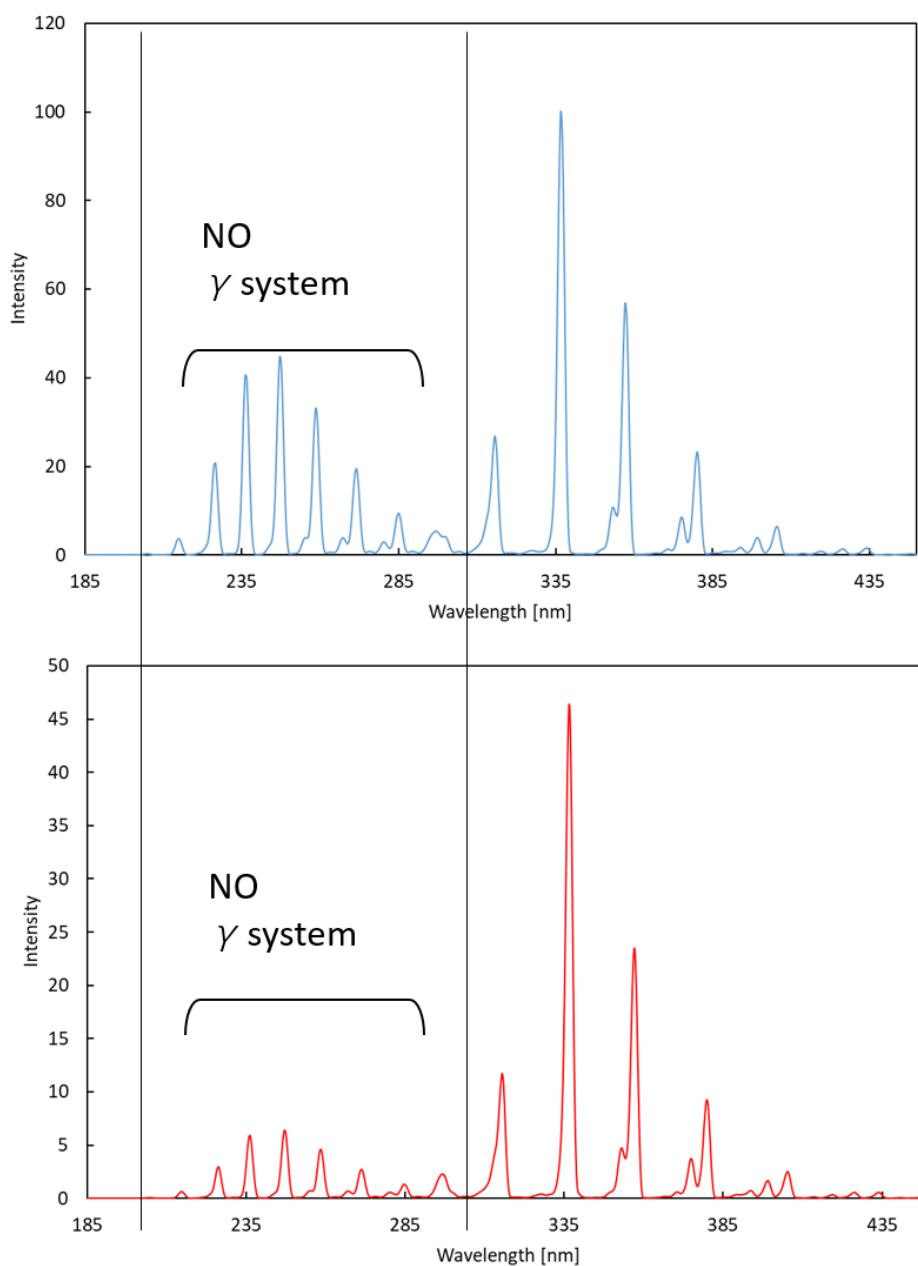


図 5-5 N<sub>2</sub> プラズマ発光スペクトル (上) N<sub>2</sub> 99.99 % (下) N<sub>2</sub> >99.99995 %



## 第 5 章

放電場に流入する窒素ガス濃度の変化によって発光スペクトルを比較したところ、NO 由来の発光スペクトルを得た。200 nm～300 nm 付近では、NO  $\gamma$  system ( $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ ) の遷移による発光帯を観察することが出来る。この NO による発光の差で比較すると、N<sub>2</sub> 99.99 %に比べて N<sub>2</sub> >99.99995 %は明らかに NO の発光が他のピークに比べて減少した。放電に流入する気相中の酸素濃度の影響は明らかであり、放電によって解離した N<sub>atom</sub> と O<sub>atom</sub> が反応する事で、NO が生成されたと考えられる。放電場にかかるエネルギーは結合エネルギーの観点から、酸素分子の方が切れやすい事を示しており、結果として酸素の存在は窒素活性種との反応種であることが示唆された。放電場で生成した窒素活性種が水面に到達するまでに存在する酸素は、反応種であるので窒素活性種のトラップ剤として働く。相界面反応によって水相中で確認される硝酸態は、気相中で生成された NO による溶存の経路があることを示唆した。

### 5-3-2. 気相中における酸素の影響

放電場に少量の酸素が存在する事で、水相中に生成された硝酸態の生成を促進した事を示唆した。放電場中にある酸素は放電によって解離されているので酸素原子であることが考えられ、酸素原子単体の反応性によって窒素活性種と反応したことが考えられる。そこで、放電場でなく気相中に存在する酸素分子についての反応解明に着手した。気相中における酸素濃度を変更し、相界面反応を行った結果を図 5-6 に示す。水相中で検出した窒素化合物が変化しており、酸素濃度が高いほど硝酸が生成された。大気中に存在する酸素に対して窒素活性種が反応し、NO を生成したと考えられる。放電場によって生成された窒素活性種は総じて寿命が短く、水面までの到達区間に酸素などの反応種が存在する事で、水分子との反応が抑制されたと考えられる。反応容器内の実験系において、窒素化合物量が減少した理由として、反応空間が狭まったことによる空間内の温度上昇が考えられ、気相に窒素化合物が放出されたのではないかと考えられる。窒素活性

種の反応性は大きく、気相中に存在する酸素と反応しやすい事を示唆した。また、反応系において酸素を抑制することで、水相中に生成する硝酸態を抑制したことを示した。

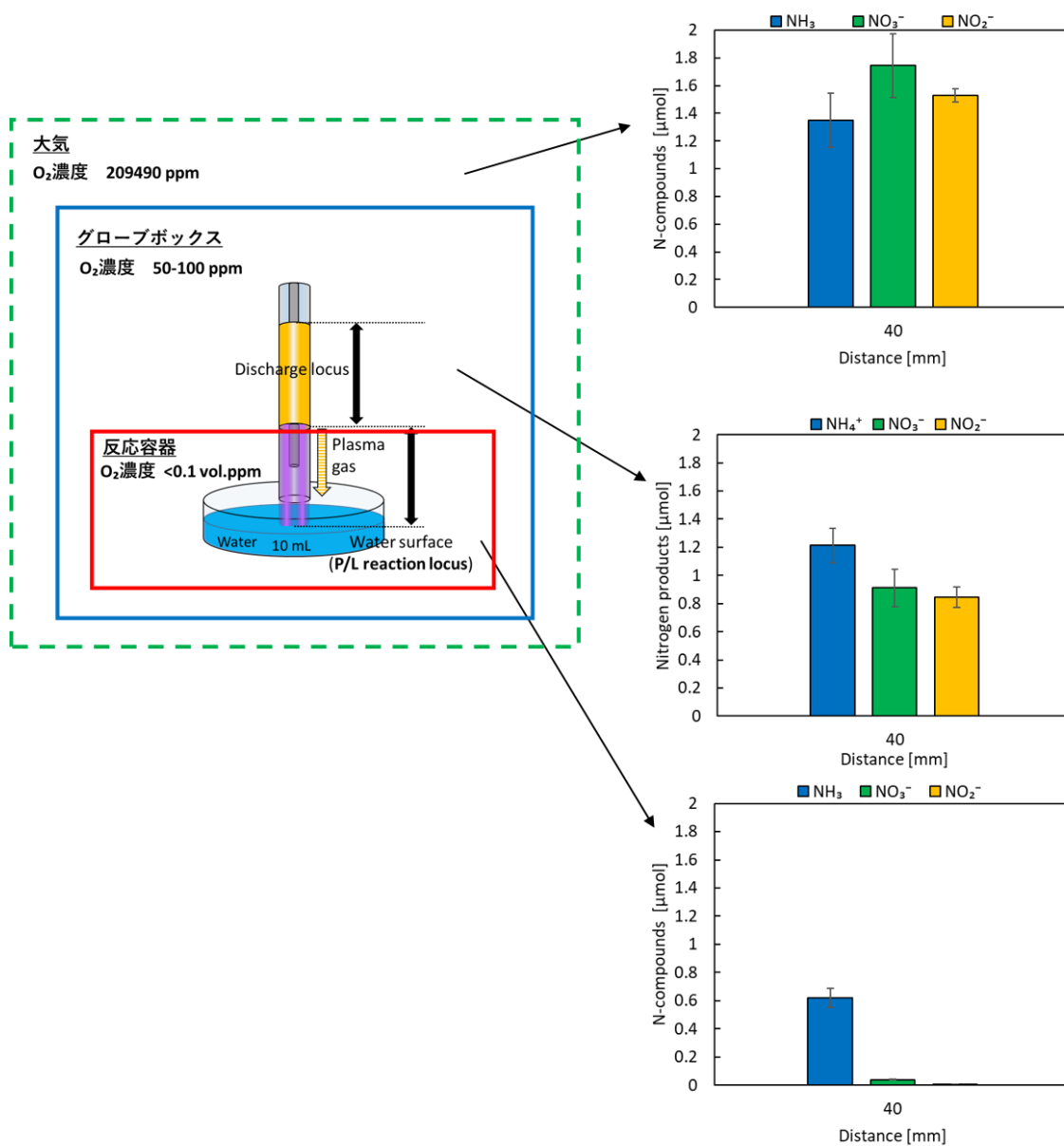


図 5-6 気相中の酸素濃度変化による水相中の窒素化合物の変化

### 5-3-3. 気相中の酸素による HO $\cdot$ の増加

図 5-6 の同様な条件下で、ESR 測定を行った。その結果を図 5-7 に示す。

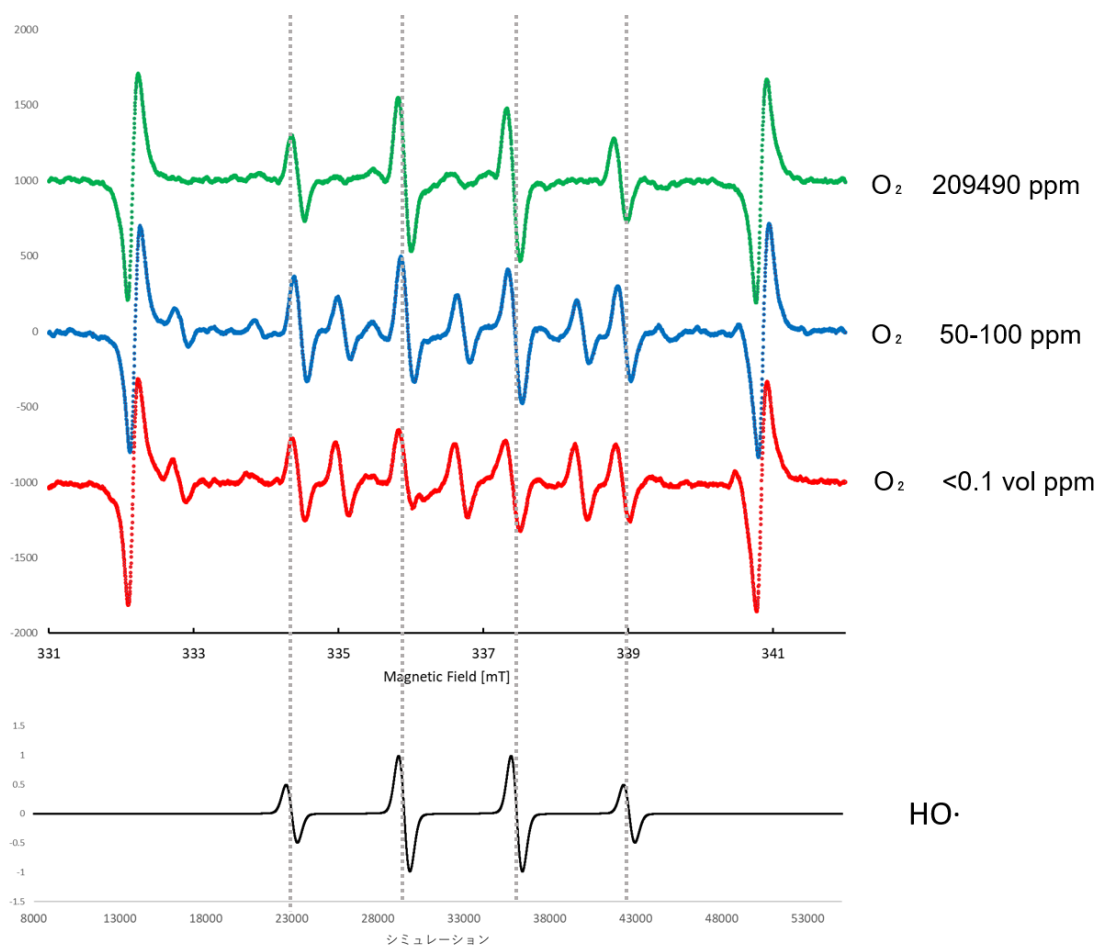


図 5-7 相界面反応場の嫌気状態形成の違いと各々の ESR スペクトル

出典 : Tatsuya Sakakura, *et al*, *Electrochemistry*, **88(3)**, 190-194 (2020) (Reproduced by permission of The Electrochemical Society of Japan)

気相中の酸素濃度が増加すると  $\text{HO}\cdot$  シグナルが増加する傾向を示した。水相中存在する  $\text{HO}\cdot$  は、気相の酸素に影響する事が示唆された。また、 $\text{HO}\cdot$  の増加は、水相中における硝酸態の増加傾向を示しており、 $\text{HO}\cdot$  を存在は水相中における酸化経路を進行していることが示唆された。気相中の酸素は、水相中の  $\text{HO}\cdot$  の様な活性酸素種を増加させ、結果として硝酸態を生成する事示した。逆に、気相や水相で酸素種を抑制する事は水相での還元経路を進行する事示唆した。

## 5-3-4. 水相 pH 変化による相界面反応

酸化還元経路の制御として、これまでは気相の酸素の抑制について議論してきた。このセクションでは水相状態からアプローチして酸化還元経路の制御を検討した。水相状態の変化として水量変化 pH 変化による検討を行った。図 5-8 に pH を変化させ、またその時の水量を変化させたときの結果を示した。

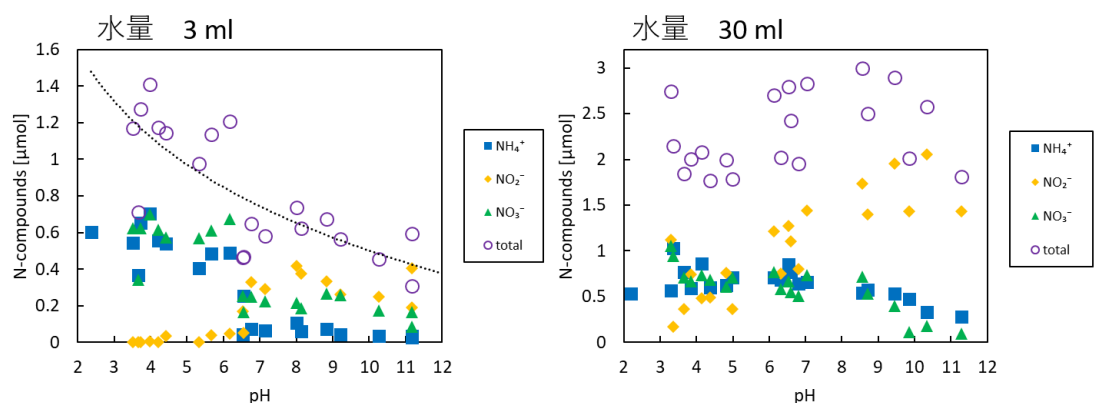


図 5-8 相界面反応の水相容量、水相 pH と生成物量の関係

出典：Tatsuya Sakakura, *et al*, *Electrochemistry*, **88(3)**, 190-194 (2020) (Reproduced by permission of The Electrochemical Society of Japan)

水量 3 ml における pH 変化の結果では、アルカリ性において明らかにアンモニアが減少していることが分かる。また、窒素化合物の総量も pH が高くなることで減少した。このことから、アンモニアが気相へ放出したことが考えられる。水量を 30 ml に増加した条件では、アルカリ性におけるアンモニアの減少量は抑制され、水相中の窒素化合物の総量は 3ml に比べ 2 倍程度増加した。このことから水量が少ない条件下では、窒素化合物が気相側へ放出することを示唆した。特にアンモニアが水量 3 ml、アルカリの条件で減少した理由として、水量が少量であると、放電によって熱せられた気体によって水温が上昇し、さらに pH の関係から、 $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$  となって  $\text{NH}_3$  として気相へ放出したと考えられる。硝酸態の平衡関係は酸性側で硝酸を、アルカリ性側で亜

硝酸として安定して存在することを示した。これらの pH による結果を元に、アンモニアストリッピング法に似た実験系を構築した。

### 5-3-5. 反応プロセスにおける酸化・還元を選択制御

前のセクションを元に、pH 特性を利用した反応系を構築した。また、気相中に存在する酸素を阻害するために、放電器のガス出口は水相中にあり、バブリングした状態で反応を行った。窒素ガスは 99.99 %、リアクターの水量 10 ml、トラップの水量 20 ml とした。窒素化合物はアルカリ条件下で気相に放出しやすい結果から、リアクター側をアルカリ性にし、気相へ放出した生成物のトラップの検討を行った。この時、トラップセル中の水相 pH を変化させることでその特性を実験した。その結果を図 5-9 に示した。

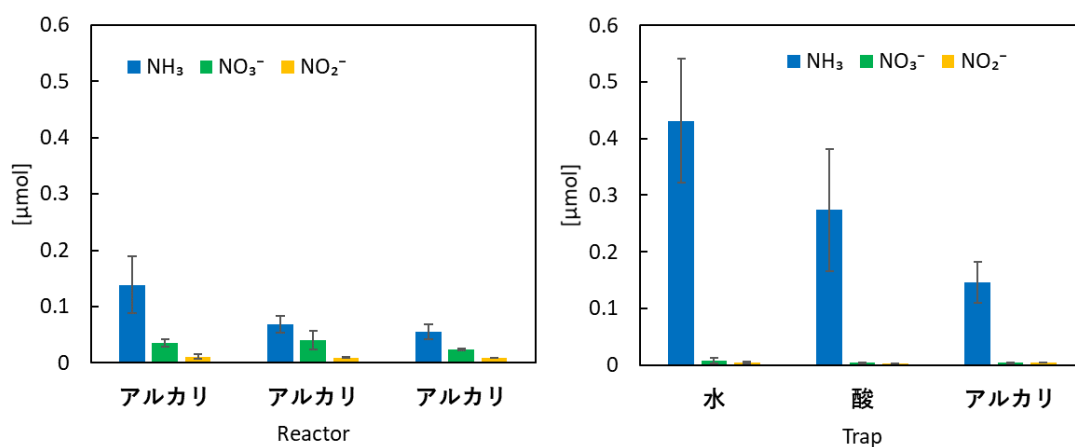


図 5-9 反応器（リアクター）とトラップセル中の各水相 pH と各水相中の窒素化合物量の関係

リアクターとトラップにおける水相での窒素化合物量は、トラップで多く検出されており、反応場で気相へ放出した窒素化合物を捕集できたことを意味する。あるいは、長寿命な窒素活性種がトラップの水相と新たに反応したことが考えられる。当初の考えでは、酸性トラップが最も窒素化合物を捕集するのではないかと考えたが、結果として pH を

## 第 5 章

調整しなかった条件が最も捕集した。この実験系においては、窒素化合物の確認に重きを置いた実験であるので、pH3~pH12 までの範囲でしか振れなかったことに留意する必要がある。トラップについて着目すると、アンモニアが最も多く、硝酸態は少量確認した。硝酸態においては、水相で安定して存在し、気相への放出が少ないことを示唆した。以上の事から、トラップ側でのアンモニア捕集に焦点をあて、反応プロセスによる硝酸態とアンモニア態窒素化合物の制御の検討を行った。前のセクションで示したように、気相中の酸素を極力抑えるために高純度窒素ガス (>99.99995 %) を使用し、また、反応場の水量 20 ml に増加させ、トラップにおける pH の検討実験を行った。

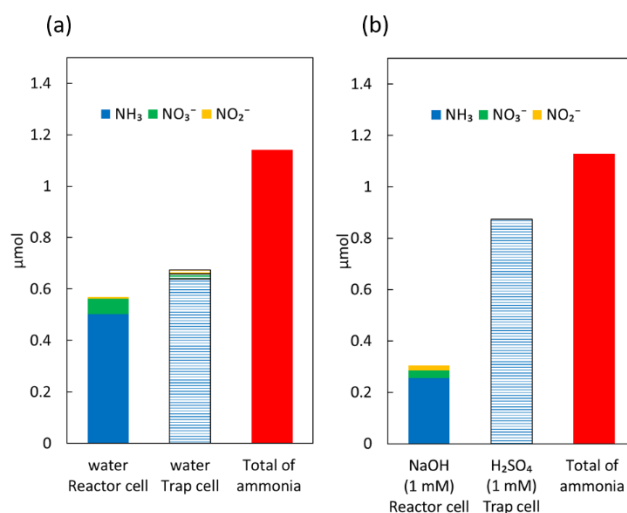


図 5-10 反応器（リアクター）とトラップセル中の各水相 pH の制御による相界面反応生成物の選択制御

出典：Tatsuya Sakakura, *et al*, *Electrochemistry*, **88(3)**, 190-194 (2020) (Reproduced by permission of The Electrochemical Society of Japan)

図 5-10 より、水相 pH 変化における窒素化合物の制御の結果を示した。リアクターを 0.001 M NaOH (pH 11.20) とし、トラップを 0.001 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 2.68) で実験を行ったところ、トラップにおけるアンモニア量が増加した。pH の関係上トラップにおける硝酸態は確認できなかったが、図 5-8 の結果よりトラップにおける水相での窒素化合物

## 第 5 章

はアンモニアの占める割合がかなり大きいと考えられる。リアクター側をアルカリ条件にする事で、アンモニアは  $\text{NH}_3$  となって、気相中に放出し、トラップを酸性条件にする事で濃度の高いアンモニアを得る事が出来たと考えられる。以上の事から、放電による熱の利用や水相 pH によって、トラップ側でアンモニア濃度を高くすることが出来ることを示唆した。

### 5-4. 結言

本章では、相界面反応における酸化還元経路の選択制御を目的として、水相と気相について検討し化学工学的な酸化または還元の選択制御に成功した。相界面反応で得られる硝酸態については、気相中に存在する酸素の影響が大きいことを示唆した。気相中の酸素は、窒素活性種と速やかに反応する化学種となっており、水表面に到達までに NO 形成を行っていることが示された。また、気相中に酸素が多くなることは水相で HO・生成を促進しており、それは水相中でも硝酸態生成の酸化経路を進行していることを示唆した。以上のことから、気相側のアプローチとして気相中の酸素を排除する事で、水相中における硝酸態生成を抑制し、アンモニア態生成を純度良く生成することができた。尚、化学量論の関係から、水相中でアンモニアのみを選択的に生成する場合、酸素の行き場所を考える必要がある。本章では、硝酸態の生成が抑制されており、酸素の行き場所は、気相中の酸素分子の放出なのか、活性酸素種として水相中に溶存したのかは定かでない。H<sub>2</sub>O 中の O の反応経路を明確にすることは今後の課題である。

水相中における pH の関係と放電熱による水相温度の上昇に伴い、 $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$  の反応が起き、気相中に NH<sub>3</sub> が放出する結果を得た。この反応特性を利用し、リアクター側で生成した NH<sub>3</sub> (気体) をトラップで捕集する事で、トラップ側で純度良くアンモニアを回収できる反応系を構築した。この技術の発展や、気相中の知見から、リアクター側で硝酸態を、トラップ側でアンモニア態を捕集できる可能性がある。相界面反応による気相と水相の様々な素反応の特性を基に、反応プロセスを工夫する事で酸化経路と還元経路を選択制御できることを示した。



## 参考文献

1. 米谷正弘. 硝酸の工業的製法と環境対策. 化学と教育 **60**巻 第1号, (2012).
2. Hirakawa, H., Hashimoto, M., Shiraishi, Y. & Hirai, T. Selective Nitrate-to-Ammonia Transformation on Surface Defects of Titanium Dioxide Photocatalysts. *ACS Catalysis* **7**, 3713–3720 (2017).
3. Inoue, Y. *et al.* Efficient and Stable Ammonia Synthesis by Self-Organized Flat Ru Nanoparticles on Calcium Amide. *ACS Catalysis* **6**, 7577–7584 (2016).
4. Inoue, Y. *et al.* Highly dispersed ru on electride  $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}(\text{e}^{-})_4$  as a catalyst for ammonia synthesis. *ACS Catalysis* **4**, 674–680 (2014).
5. Electrocatalyst, N. *et al.* Zuschriften Heterogeneous Catalysis Hot Paper Electrocatalytic Synthesis of Ammonia at Room Temperature and Atmospheric Pressure from Water and Nitrogen on a Carbon- Zuschriften. *Angewandte Chemie* **129**, 2743–2747 (2017).
6. Ertl, G. Reactions at surfaces: From atoms to complexity (nobel lecture). *Angewandte Chemie - International Edition* **47**, 3524–3535 (2008).
7. Liang, C., Wei, Z., Xin, Q. & Li, C. Ammonia synthesis over Ru/C catalysts with different carbon supports promoted by barium and potassium compounds. *Applied Catalysis A: General* **208**, 193–201 (2001).
8. Cui, B. *et al.* Electrochemical synthesis of ammonia directly from  $\text{N}_2$  and water over iron-based catalysts supported on activated carbon. *Green Chemistry* **19**, 298–304 (2017).
9. Malmali, M., Wei, Y., McCormick, A. & Cussler, E. L. Ammonia Synthesis at Reduced Pressure via Reactive Separation. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **55**, 8922–8932 (2016).
10. Liang, C., Li, Z., Qiu, J. & Li, C. Graphitic nanofilaments as novel support of Ru-Ba catalysts for ammonia synthesis. *Journal of Catalysis* **211**, 278–282 (2002).
11. Bramwell, P. L., Lentink, S., Ngene, P. & De Jongh, P. E. Effect of Pore Confinement of  $\text{LiNH}_2$  on Ammonia Decomposition Catalysis and the Storage of Hydrogen and Ammonia. *Journal of Physical Chemistry C* **120**, 27212–27220 (2016).
12. Umemoto, H., Funae, T. & Mankelevich, Y. A. Activation and decomposition of  $\text{N}_2$  on heated tungsten filament surfaces. *Journal of Physical Chemistry C* **115**, 6748–6756 (2011).
13. Kitano, M. *et al.* Electride support boosts nitrogen dissociation over ruthenium catalyst and shifts the bottleneck in ammonia synthesis. *Nature Communications* **6**, 1–9 (2015).
14. 江口彌ほか. 酸性水溶液中における亜硝酸の自己分解. 化学工学論文集 **第15巻 第6号**, 1102–1106 (1989).
15. 田中正明ほか. 低圧無声放電式活性酸素発生機とその水処理への適用. 電学論A **125**巻, (2005).

16. 大久保雅章監修. プラズマ産業応用技術 表面処理から環境、医療、バイオ、農業用途まで. (シーエムシー, 2017).
17. 石川健治, 近藤隆, 武田圭吾, 呉準席, 橋爪博司, 田中宏昌, 近藤博基, 太田貴之, 伊藤昌文, 関根誠堀勝. 5 . Diagnostics of Plasma-Bio Reaction Processes by Electron Spin Resonance ( ESR ). *J Plasma Fusion Res* **193**, 246–252 (2017).
18. 平賀由起ほか. アンモニアストリッピング装置でのスケール生成抑制効果の検討. 平成28年度火力原子力発電大会論文集 23–28
19. Sonaka, H., Syutsubo, K., Fukuda, M., Yamaguchi, T. & Tanikawa, D. Ammonia Stripping from High Ammonia-Containing Wastewater by Downflow Hanging Sponge (DHS) Reactor. *Journal of Water and Environment Technology* **14**, 303–307 (2016).
20. Yu, L., Zhao, Q., Jiang, A. & Chen, S. Analysis and optimization of ammonia stripping using multi-fluid model. *Water Science and Technology* **63**, 1143–1152 (2011).
21. Kinidi, L. *et al.* Recent Development in Ammonia Stripping Process for Industrial Wastewater Treatment. *International Journal of Chemical Engineering* **2018**, 1–14 (2018).

## 第 6 章

### 結論

## 第 6 章

本論文は、窒素固定の研究において、気相／水相界面を反応場とする相界面反応の各相活性種の生成と反応解明を目的とし、研究を行った。気相と水相にはそれぞれ反応に寄与する活性種が存在する。それらの活性種を定量的に解析し、それぞれの活性種の相界面反応における効果や影響、そしてその反応増強の構築を解明した。これらの気相／水相に存在する活性種の制御によって窒素の還元反応（アンモニア生成）と酸化反応（硝酸生成）を選択制御し得る技術を提案した。

第 1 章は、窒素固定における重要性、主に工業的な窒素固定によって製造されるアンモニアの需要、用途、製造方法を述べた。また、今後のアンモニア需要やエネルギー問題の観点から、現在進行中の低エネルギー型のアンモニア合成の研究動向を述べ、本論文で報告する相界面反応の位置づけと、相界面の反応機構、そして見込まれる技術的な利点を述べた。

第 2 章は、気相中に存在する窒素活性種の中で、特に反応性の高い活性種として報告例の多い原子状窒素  $N_{\text{atom}}$  に焦点を当て、中でも  $N(^4S)$  電子状態を測定することで  $N_{\text{atom}}$  の反応特性を解明した。 $N(^4S)$  を真空紫外光分光法 (VUVAS) によって定量的に解析し、検出器と放電場の距離を変化させることで  $N_{\text{atom}}$  の安定性を議論した。 $N(^4S)$  の寿命は大気圧下で非常に短い活性種であり、検出器—放電場の距離を 40 mm—80 mm で測定した結果、80 mm までに大幅に減少する結果を得た。相界面反応における  $N_{\text{atom}}$  の寄与について、実際に生成される窒素化合物量と比較するために、検出器—放電場の距離関係を、反応場（水相表面）—放電場を同一条件とみなして相界面反応を行った。相界面反応によって検出される窒素化合物の反応場（水相表面）—放電場における関係も  $N_{\text{atom}}$  と同様に減少傾向である。しかしながら、窒素化合物の減少率は  $N_{\text{atom}}$  の減少率よりも低いことから、 $N_{\text{atom}}$  以外の窒素活性種 ( $N_2^*$  や  $N_2^+$ ) の反応の寄与を示唆した。また、反応場である水相表面へ紫外光照射を行った系による実験では、 $N_{\text{atom}}$  を主反応とする水分子との反応経路と  $N_2^*$  や  $N_2^+$  由来の反応経路は異なる反応特性を示し、紫外光の照射

## 第 6 章

効果は  $\text{N}_2^*$  や  $\text{N}_2^+$  由来の反応経路によって窒素化合物量を増加した。一方で、 $\text{N}_{\text{atom}}$  は紫外光の照射の影響を示さなかったことから、それ単体での水との反応性を示唆し、 $\text{N}_{\text{atom}}$  は相界面反応によっても反応性の高い活性種であることを示した。

第 3 章は、放電によって生成された気相中に存在する窒素活性種の中で、 $\text{N}_{\text{atom}}$  に比べると大きく寿命が長い活性種として報告例の多い、励起窒素分子  $\text{N}_2^*$  における相界面反応への寄与を明らかにした。特に、準安定状態である  $\text{N}_2(\text{A})$  に着目し、 $\text{N}_2(\text{A})$  の密度をキャビティリングダウン分光法 (CRDS) によって測定した。検出器と放電場の距離を変化させることで  $\text{N}_2(\text{A})$  の安定性を議論し、検出器—放電場の距離を 50 mm—90 mm で測定した結果、90 mm までの範囲では、その気相中濃度は大きく減少することなく安定して存在した。2 章で求めた  $\text{N}_{\text{atom}}$  と比較すると、 $\text{N}_{\text{atom}}$  は距離が延びると大幅な減少傾向に対して、 $\text{N}_2(\text{A})$  の長寿命による特性から安定的に存在し、 $\text{N}_2(\text{A})$  も相界面反応において窒素固定化された反応種であることが示された。 $\text{N}_2(\text{A})$  などを含む長寿命な活性種 ( $\text{N}_2^*$  や  $\text{N}_2^+$ ) が寄与する反応経路では、窒素の酸化反応 (硝酸生成) が抑制される結果を得た。これらの事象から、 $\text{N}_{\text{atom}}$  を始めとする水分子との反応と長寿命窒素活性種と水分子との反応では、明らかに異なることを示唆した。 $\text{N}_{\text{atom}}$  は反応性が高い活性種であること、 $\text{N}_2^*$  や  $\text{N}_2^+$  の寄与する反応は硝酸の生成を抑制する事からも、気相の活性種を制御する事によって、窒素の還元経路をと酸化経路を制御できることを示唆した。

第 4 章は、水相における活性種について着目し、水相に紫外光を照射する事で  $\text{H}\cdot$  と  $\text{OH}\cdot$  の濃度であるスピン数を増加させて実験を行った。また、反応系における気相形成が  $\text{N}_2$  プラズマ雰囲気中でもアンモニアが生成し得ることを確認した。 $\text{N}_2$  プラズマ雰囲気中／水相での反応は、水面 (反応場) までに到達する活性種量や、その反応性に影響を受ける。相界面反応場である水相表面に紫外光を照射し、スピン濃度を増加させる事で、反応性を示さなかった活性種と水分子また水分子活性種と反応する事で反応速度が向上した。スピン濃度の増加は、 $\text{N}_2$  プラズマ雰囲気と水相の反応を向上し、また事前に

## 第6章

紫外光を照射する事でさらに反応が向上した。中でも、水相中に存在する  $\text{H}\cdot$  の量が重要であると位置づけ、 $\text{H}\cdot$  による窒素還元反応機構を提案した。 $\text{N}_2$  プラズマ雰囲気中で  
の反応は、水相状態に依存し、反応場を増大する上では水相状態が重要であることを示した。

第5章は、2～3章で得られた活性種による反応特性を基に、相界面反応における窒素の酸化還元経路の制御を検討した。相界面反応で得られる窒素の酸化経路（硝酸態生成）については、気相と水相中に存在する酸素由来の活性種と反応性の高い  $\text{N}_{\text{atom}}$  との影響が大きいことを示した。 $\text{N}_{\text{atom}}$  の反応性の高さは、還元経路（アンモニア生成）以外にも、気相中にある酸素と反応して  $\text{NO}$  形成を行い、 $\text{NO}$  が水相に溶解込むことで硝酸態が生成される事からも  $\text{N}_{\text{atom}}$  の反応性の高さが示された。また、 $\text{N}_{\text{atom}}$  と水分子が直接反応することで  $\text{HO}\cdot$  が生成し、 $\text{HO}\cdot$  生成量の増加は酸化経路を進行していることを示唆した。以上の事から、 $\text{N}_{\text{atom}}$  の反応性の高さから、窒素における還元経路と酸化経路の両方向がある一方で、酸素由来の化学種を抑制する事で、水相中におけるアンモニア生成を選択的に行えることが分かった。その他の窒素の酸化還元経路の制御として、水相  $\text{pH}$  によって制御した。アンモニアの水相  $\text{pH}$  の関係と水温の温度上昇に伴う溶解度の関係を利用する事で、アンモニアのみを選択的に分離する検討を行った。相界面反応の場合、熱源は放電による熱を直接利用できる。放電熱による水相温度の上昇に伴い、 $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$  の反応が起き、気相中に  $\text{NH}_3$  が放出する結果を得、 $\text{NH}_3$  をトラップ側で捕集する事で、純度良くアンモニアを回収できる反応系を構築した。この技術の発展や、気相中の活性種による反応特性から、リアクター側で硝酸態を、トラップ側でアンモニア態を生成できる可能性を示した。相界面反応による気相と水相の様々な素反応の特性に基づき、化学工学的な制御によって酸化経路と還元経路を制御できることを示した。

以上の研究成果を踏まえて、「相界面反応特性(図 6-1)」を提案した。

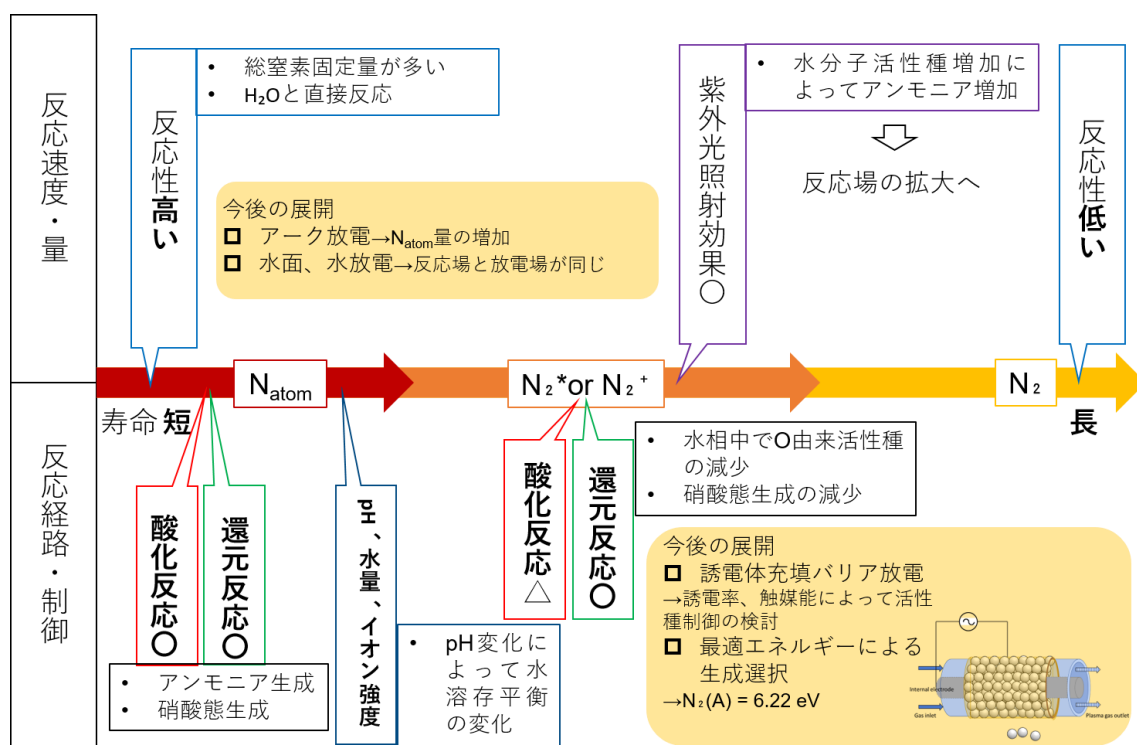


図 6-1 本研究で得られた成果に基づいて解明された相界面反応の機序と特性

本論文では、気相／水相の界面を反応場とする相界面反応について、気相／水相に存在する活性種を明らかにすることで、活性種ごとの反応機序を明らかにした。各活性種の反応機序は、今後の新たな反応系の構築に有用である。窒素固定量を多く生成したい場合は、 $\text{N}_{\text{atom}}$ を多く生成する事で解決し、また、アンモニアを選択的に生成したい場合は $\text{N}_2(\text{A})$ などの活性種が有効であることを示した。今後は、 $\text{N}_{\text{atom}}$ や $\text{N}_2(\text{A})$ を最適な手法で生成する段階に移行し、放電形態の変更や他のエネルギーによる生成が求められる。このように、窒素固定の目的生成物に対して、最適な反応系を構築する事で反応速度の向上やエネルギー収率の向上が期待される。本研究による気相と水相における活性種の反応機序、またその活性種の制御によって窒素固定を制御できる知見は、その足がかりを築いたと言える。実際に、気相／水相に存在する活性種の反応特性を解明し、それに応じた反応系を構築する事で、窒素の酸化還元反応の反応を制御し得ることを示した。窒

## 第6章

素の酸化還元反応の選択制御は、工業的にも重要な意味を持つ新たな化学プロセスになると考えられ、工業的な窒素固定における有用な成果である。



研究業績一覧

筆頭論文

1. Tatsuya Sakakura, Shintaro Uemura, Mutsuki Hino, Shotaro Kiyomatsu, Yoshiyuki Takatsuji, Ryota Yamasaki, Masayuki Morimoto, and Tetsuya Haruyama, Excitation of H<sub>2</sub>O at plasma/water interface by vacuum ultraviolet irradiated for elevation of ammonia production, *Green Chemistry*, **20**, 627-633 (2018) (Front cover) (Editor's choice)
2. Tatsuya Sakakura, Naoya Murakami, Yoshiyuki Takatsuji, Masayuki Morimoto and Tetsuya Haruyama, Contribution of discharge excited atomic N, N<sub>2</sub><sup>\*</sup>, and N<sub>2</sub><sup>+</sup> to a plasma/liquid interfacial reaction as suggested by quantitative analysis, *ChemPhysChem*, **20**, 1467-1474 (2019)
3. Tatsuya Sakakura, Naoya Murakami, Yoshiyuki Takatsuji and Tetsuya Haruyama, Nitrogen Fixation in P/L Reaction and its Switching between Reduction and Oxidation, *The Journal Physical Chemistry C*, **124 (17)**, 9401-9408 (2020)
4. Tatsuya Sakakura, Yoshiyuki Takatsuji and Tetsuya Haruyama, Nitrogen fixation through the plasma/liquid interfacial reaction with controlled conditions of each phase as the reaction locus, *Electrochemistry*, **88(3)**, 190-194 (2020)

筆頭論文（査読無し）

1. 酒倉辰弥、高辻義行、春山哲也、水を直接の水素源として窒素還元を行う「相界面反応」によるアンモニア合成、化学工学、**70(11)**,805-809 (2019)

共著論文

1. Masayuki Morimoto, Yoshiyuki Takatsuji, Satoshi Ikubo, shoya Kawano, Tatsuya Sakakura and Tetsuya Haruyama, Experimental and Theoretical Elucidation of Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction on Electrodeposited Cu<sub>3</sub>Sn Alloy, *The Journal of*

- Physical Chemistry C*, 123(1), 3004-3010 (2019)
2. Yoshiyuki Takatsuji, Ikumi Nakata, Masayuki Morimoto, Tatsuya Sakakura, Ryota Yamasaki and Tetsuya Haruyama, Highly selective methane production through electrochemical CO<sub>2</sub> reduction by electrolytically plated Cu-Co electrode, *Electrocatalysis*, **10**(1), 29-34 (2019)
  3. Masayuki Morimoto, Yoshiyuki Takatsuji, Ryota Yamasaki, Hikaru Hashimoto, Ikumi Nakata, Tatsuya Sakakura, and Tetsuya Haruyama, Electrodeposited Cu-Sn alloy for electrochemical CO<sub>2</sub> reduction to CO/HCOO<sup>-</sup>, *Electrocatalysis*, **9**, 323-332 (2018)
  4. Ryota Yamasaki, Yoshiyuki Takatsuji, Masayuki Morimoto, Tatsuya Sakakura, Keishi Matsuo and Tetsuya Haruyama, Green Surface Cleaning in a Radical Vapor Reactor to Remove Organic Fouling on a Substrate, *Electrochemistry*, **86**(6), 355-362(2018)
  5. Masayuki Morimoto, Yoshiyuki Takatsuji, Kaito Hirata, Takeshi Fukuma, Teruhisa Ohno, Tatsuya Sakakura, and Tetsuya Haruyama, Visualization of catalytic edge reactivity in electrochemical CO<sub>2</sub> reduction on porous Zn electrode, *Electrochimica Acta*, **290**, 255-261 (2018)
  6. Yoshiyuki Takatsuji, Tatsuya Sakakura, Naoya Murakami, and Tetsuya Haruyama, Smooth electron transfer from a photoexcited dye to semiconductor electrode through a swingable molecular interface, *Electrochemistry*, **84**(6), 390-393 (2016)
  7. Yoshiyuki Takatsuji, Ryo Wakabayashi, Tatsuya Sakakura and Tetsuya Haruyama, A "Swingable" straight-chain affinity molecule immobilized on a semi-conductor electrode for photo-excited current-based molecular sensing, *Electrochimica Acta*, **180**, 202-207 (2015)

国際学術会議

1. Tatsuya Sakakura, Naoya Murakami, Yoshiyuki Takatsuji, Tetsuya Haruyama, Effect of water phase condition on Plasma/Liquid interfacial reaction process and its pathway, APCChE 2019, 2019.9.23-27 (Sapporo Japan)

国内学術会議

1. 酒倉辰弥、春山哲也、相界面反応場への紫外線照射によるアンモニア生成速度の向上効果、トークシャワー・イン・九州 2017, 2017 年東海地区ヤングエレクトロケミスト研究会、ホルトホール大分、ホテルソラージュ大分・日出、2017 年 9 月 14 日
2. 酒倉辰弥、上村進太郎、春山哲也、相界面反応場への紫外線照射によるアンモニア生成反応、化学工学会第 49 回秋季大会、名古屋大学東山キャンパス、2017 年 9 月 20 日
3. 酒倉辰弥、上村進太郎、春山哲也、相界面反応場への紫外線照射によるアンモニア生成反応、第 7 回 CSJ 化学フェスタ 2017、タワーホール船堀、2017 年 10 月 18 日
4. 酒倉辰弥、上村進太郎、日野睦章、清松将太郎、春山哲也、相界面反応によるアンモニア生成量とプラズマ気相条件の検討、第 37 回水素エネルギー協会大会、タワーホール船堀、2017 年 12 月 5 日
5. 酒倉辰弥、村上直也、春山哲也、相界面反応によるアンモニア生成における活性化窒素種の解析、化学工学会第 83 年会、関西大学千里山キャンパス、2018 年 3 月 15 日
6. 酒倉辰弥、村上直也、高辻義行、春山哲也、アンモニア合成を行う無触媒の相界面反応における活性化窒素の定量解析、第 55 回化学関連支部合同九州大会、北九州国際会議場、2018 年 6 月 30 日
7. 酒倉辰弥、土田悠斗、日野睦章、村上直也、高辻義行、春山哲也、相界面反応におけるアンモニア合成と活性化窒素気相の解析、化学工学会第 50 回秋季大会、鹿児島大学郡元キャンパス、2018 年 9 月 18 日

## 研究業績一覧

8. 酒倉辰弥、村上直也、高辻義行、春山哲也、活性化窒素の水相との界面における還元反応、2018年電気化学秋季大会、金沢大学角間キャンパス、2018年9月26日
9. 酒倉辰弥、土田悠斗、村上直也、高辻義行、春山哲也、活性化  $N_2$  気相と水相の相界面反応で進行する窒素還元（アンモニア合成）、第8回 CSJ 化学フェスタ 2018、タワーホール船堀、2018年10月24日
10. 酒倉辰弥、村上直也、高辻義行、春山哲也、活性化水相を形成した相界面反応によるアンモニア生成速度の増加、第66回応用物理学会春季学術講演会、東京工業大学大岡山キャンパス、2019年3月11日
11. 酒倉辰弥、村上直也、土田悠斗、高辻義行、春山哲也、活性化窒素気相( $N_{atom}$ ,  $N_2^*$ )/水相界面におけるアンモニア生成反応とその反応経路の解析、化学工学会第84年会、芝浦工業大学豊洲キャンパス、2019年3月15日
12. 酒倉辰弥、土田悠斗、高辻義行、春山哲也、相界面反応における窒素固定とその酸化還元経路の水相 pH 依存性、第56回化学関連支部合同九州大会、北九州国際会議場、2019年7月13日
13. 酒倉辰弥、村上直也、高辻義行、春山哲也、相界面反応における放電場—反応場距離変化による活性種の寄与、第9回 CSJ 化学フェスタ 2019、タワーホール船堀、2019年10月16日
14. 酒倉辰弥、土田悠斗、高辻義行、春山哲也、活性化窒素気相／水相における寿命の異なる窒素活性種 ( $N_2^*$ ) の反応の寄与、化学工学会第85年会、関西大学千里山キャンパス、2020年3月15日-17日

## 受賞歴

1. 最優秀学生賞、活性化窒素気相( $N_{atom}$ ,  $N_2^*$ )/水相界面におけるアンモニア生成反応とその反応経路の解析、化学工学会第84年会、2019年3月15日

## 研究業績一覧

2. ポスター発表賞、相界面反応場への紫外線照射によるアンモニア生成速度の向上効果、  
トークシャワー・イン・九州 2017、2017 年 9 月 14 日
3. 2018 Green Chemistry Hot Articles に選出（上位 8 %）, Excitation of H<sub>2</sub>O at  
plasma/water interface by vacuum ultraviolet irradiated for elevation of ammonia  
production

令和 2 年 3 月 3 日現在

## 謝辞

## 謝辞

本論文は、九州工業大学大学院 生命体工学研究科 春山哲也教授の丁寧なご指導のもと作成したものです。多くのご意見・ご指導を賜りましたことを深く感謝いたします。

本論文をまとめるにあたり、九州工業大学大学院 工学研究院 教授 横野照尚先生、九州工業大学大学院生命体工学研究科 准教授 前田憲成先生、ならびに准教授 村上直也先生には多くのご指導、そして適切なご意見・ご助言を賜りました。ここで厚く御礼申し上げます。

博士課程への就学相談や研究への指導などたくさんの協力を賜りました春山哲也教授に厚く御礼申し上げます。

研究室での生活や、研究の推進にあたり惜しみない協力を賜りました高辻義行助教に厚く御礼申し上げます。

プラズマ測定における VUV、CRDS の測定環境を整えていただき、多くのご助言を頂きました、村上直也准教授に深く感謝いたします。

春山研究室の皆様には、研究だけでなく研究室生活においてもたいへんお世話になりました。協力していただいた皆様への心からの感謝の気持ちとお礼を申し上げます。

最後になりましたが、長きにわたる学生生活を支えてくれた家族に感謝の意を表し、これを持って謝辞とさせていただきます。

酒倉 辰弥